

**Universidad Nacional de Córdoba**  
**Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC)**  
**Departamento de Fisicoquímica**

**CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA:  
CINÉTICA Y MECANISMOS  
DE LA FOTODEGRADACIÓN DE  
COMPUESTOS ORGÁNICOS BIOGÉNICOS**

**ELIZABETH GAONA COLMAN**

**Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas**

**Córdoba, Argentina**

**2017**

El presente trabajo de tesis “Contaminación atmosférica: cinética y mecanismos de la fotodegradación de compuestos orgánicos biogénicos” fue realizado en el departamento de Fisicoquímica, INFIQC de la Facultad de Ciencias Químicas, bajo la dirección del Dr. Mariano Teruel y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

**Comisión Asesora:**

-----  
Dr. Mariano Teruel  
Director de Tesis

-----  
Dr. Fabio Malanca

-----  
Dr. Juan E. Argüello

-----  
Dra. Cristina Ortiz

**Comisión Evaluadora:**

-----  
Dra. María Paula Badenes  
Evaluador externo

-----  
Dr. Fabio Malanca

-----  
Dr. Juan E. Argüello

-----  
Dra. Cristina Ortiz

## RESUMEN

La vegetación emite diversos tipos de compuestos orgánicos volátiles (COVs), donde los mismos cumplen diferentes funciones que benefician a la planta. Sin embargo, una vez que estos compuestos son emitidos a la atmósfera pueden degradarse debido a reacciones con los oxidantes atmosféricos y/o fotólisis afectando la capacidad oxidativa de la atmósfera y la calidad del aire. Por lo tanto, en esta Tesis Doctoral se han estudiado la cinética y mecanismos de la fotodegradación de COVs de origen biogénico con los oxidantes atmosféricos radicales OH, moléculas de O<sub>3</sub> y átomos de Cl utilizando dos cámaras de simulación atmosférica distintas. Se eligieron dos monoterpenos, β-ocimeno y canfeno, una serie de aldehídos insaturados de cadena larga, (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal, un éster y una cetona insaturadas, acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona, respectivamente.

Se determinaron las constantes de velocidad de las reacciones de radicales OH y moléculas de O<sub>3</sub> con los monoterpenos β-ocimeno y canfeno en el intervalo de temperatura 288–311 K obteniéndose las siguientes expresiones de Arrhenius (en cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) para cada una de estas reacciones:  $k_{(\beta\text{-ocimeno} + \text{OH})} = (4,0 \pm 0,7) \times 10^{-14} \exp^{[(2567 \pm 211)/T]}$ ,  $k_{(\beta\text{-ocimeno} + \text{O}_3)} = (1,9 \pm 0,2) \times 10^{-14} \exp^{[(-1181 \pm 51)/T]}$ ,  $k_{(\text{canfeno} + \text{OH})} = (4,1 \pm 1,2) \times 10^{-12} \exp^{[(754 \pm 44)/T]}$  y  $k_{(\text{canfeno} + \text{O}_3)} = (7,6 \pm 1,2) \times 10^{-18} \exp^{[(-805 \pm 51)/T]}$ . De manera complementaria, se determinaron las constantes de velocidad para las reacciones de β-ocimeno y canfeno con átomos de Cl a 298 K (en cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>):  $k_{(\beta\text{-ocimeno} + \text{Cl})} = (5,5 \pm 0,9) \times 10^{-10}$  y  $k_{(\text{canfeno} + \text{Cl})} = (3,2 \pm 0,5) \times 10^{-10}$ . Por otra parte, se determinaron las constantes de velocidad de las reacciones de ozonólisis de los aldehídos insaturados (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal a 298 K, siendo los valores de estas constantes de velocidad (en cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>):  $k_{(\text{O}_3 + (\text{E})\text{-2-heptenal})} = (2,5 \pm 0,7) \times 10^{-18}$ ,  $k_{(\text{O}_3 + (\text{E})\text{-2-octenal})} = (2,4 \pm 0,7) \times 10^{-18}$  y  $k_{(\text{O}_3 + (\text{E})\text{-2-nonenal})} = (2,1 \pm 0,5) \times 10^{-18}$ . Estos experimentos fueron llevados a cabo en una cámara de paso múltiple acoplado a un espectrofotómetro FTIR a través el método relativo. Por otra parte, se determinaron mediante el método relativo las constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH y átomos de Cl con acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona a 298 K, las constantes de velocidad obtenidas para cada una de estas reacciones fueron (en cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>):  $k_{(\text{acetato de } (\text{E})\text{-2-hexenilo} + \text{OH})} = (6,9 \pm 1,4) \times 10^{-11}$ ,  $k_{(4\text{-metil-3-penten-2-ona} + \text{OH})} = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ ,  $k_{(\text{acetato de } (\text{E})\text{-2-hexenilo} + \text{Cl})} = (3,1 \pm 1,1) \times 10^{-10}$  y  $k_{(4\text{-metil-3-penten-2-ona} + \text{Cl})} = (2,7 \pm 0,9) \times 10^{-10}$ .

Estos experimentos se llevaron a cabo en una cámara de Teflón colapsable con detección por CG-FID.

Complementariamente, se realizaron estudios de la distribución de productos de reacciones de interés empleando la cámara de paso múltiple acoplado a un espectrofotómetro FTIR. En estos estudios se determinaron los rendimientos molares de los productos para las reacciones de  $\beta$ -ocimeno y canfeno con radicales OH en presencia y ausencia de NO<sub>x</sub> a 298 K, junto con los rendimientos para los productos de ozonólisis de  $\beta$ -ocimeno, canfeno, (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal, respectivamente, en ausencia de NO<sub>x</sub> a 298 K. En todas las reacciones se observó la formación de compuestos oxigenados con diversos grupos funcionales y se propusieron los mecanismos de degradación de cada una de estas reacciones.

Finalmente, se determinó los tiempos de residencia en la tropósfera para cada COV estudiado, se evaluó la influencia de la presencia y ausencia de los NO<sub>x</sub> en la distribución de productos para las reacciones de  $\beta$ -ocimeno y canfeno con radicales OH, además, se evaluó las implicancias atmosféricas de los productos polifuncionales identificados en cada una de las reacciones estudiadas.

# ÍNDICE

## Capítulo 1

|   |    |
|---|----|
| 1. La atmósfera terrestre .....   | 12 |
| 1.1. Oxidantes atmosféricos.....  | 13 |
| 1.1.1. Radical hidroxilo (OH).....  | 13 |
| 1.1.2. Moléculas de ozono (O <sub>3</sub> ) .....                         | 14 |
| 1.1.3. Radical nitrato (NO <sub>3</sub> ).....                            | 15 |
| 1.1.4. Átomos de cloro (Cl).....  | 16 |
| 1.2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs).....                           | 17 |
| 1.2.1. Oxidación de compuestos saturados.....                             | 21 |
| 1.2.2. Oxidación de compuestos insaturados.....                           | 23 |
| 1.2.2.1. Reacción de alquenos con radicales OH, NO <sub>3</sub> y Cl..... | 23 |
| 1.2.2.2. Ozonólisis de alquenos .....                                     | 24 |
| 1.3. Bibliografía.....  | 28 |

## Capítulo 2

|  |    |
|--|----|
| 2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs) de origen biogénico.....                | 34 |
| 2.1. Biosíntesis de los COVs .....   | 35 |
| 2.1.1. Biosíntesis de terpenos .....   | 35 |
| 2.1.2. Biosíntesis de compuestos orgánicos no terpénicos.....                    | 37 |
| 2.1.2.1. Vía de lipoxigenasa .....   | 38 |
| 2.1.2.2. Las vías $\alpha$ -oxidación y $\beta$ -oxidación.....                  | 39 |
| 2.2. Funciones de los COVs en las plantas.....                                   | 39 |
| 2.2.1. COVs como atrayentes de polinizadores.....                                | 39 |
| 2.2.2. Desarrollo y crecimiento de la planta .....                               | 40 |
| 2.2.3. Mecanismos de defensa .....   | 41 |
| 2.2.4. Comunicación entre plantas .....  | 42 |
| 2.2.5. Acciones antioxidantes y termotolerancia.....                             | 42 |
| 2.3. Factores ambientales que inducen la emisión de los COVs de origen biogénico | 43 |
| 2.4. Bibliografía.....   | 44 |

## Capítulo 3

|  |    |
|--|----|
| 3. COVs de origen biogénico: Emisiones e interacciones en la tropósfera..... | 50 |
| 3.1. Emisiones de los COVs de origen biogénico .....                         | 50 |

|  |    |
|--|----|
| 3.2. Influencia del cambio climático en las emisiones de COVs de origen biogénico  | 52 |
| 3.3. Influencia de la concentración de O <sub>3</sub> troposférico sobre la vegetación y la calidad del aire .....   | 53 |
| 3.4. Influencia de otros contaminantes en la química troposférica .....  | 57 |
| 3.5. Bibliografía.....   | 59 |
| <b>Capítulo 4</b>  |    |
| 4. Antecedentes de los compuestos a estudiar y de sus reacciones con los oxidantes troposféricos en fase gaseosa.....  | 64 |
| 4.1. Fuentes y funciones de los compuestos a estudiar .....  | 64 |
| 4.1.1. Monoterpenos .....  | 64 |
| 4.1.1.1. β-ocimeno .....   | 65 |
| 4.1.1.2. Canfeno.....  | 66 |
| 4.1.2. Compuestos oxigenados polifuncionales .....   | 67 |
| 4.1.2.1. C7-C9 ( <i>E</i> )-2-alquenes (( <i>E</i> )-heptenal, ( <i>E</i> )-octenal y ( <i>E</i> )-nonenal) .....  | 68 |
| 4.1.2.2. Cetona (4-metil-3-penten-2-ona) y éster (acetato de ( <i>E</i> )-2-hexenilo) ...  | 69 |
| 4.2. Antecedentes de las reacciones de los COVs de interés iniciados por los principales oxidantes atmosféricos. Estudios cinéticos y de distribución de productos ..... | 72 |
| 4.2.1. Monoterpenos .....  | 72 |
| 4.2.2. Compuestos oxigenados .....   | 76 |
| 4.3. Bibliografía.....   | 79 |
| <b>Capítulo 5</b>  |    |
| 5. Objetivos y Metodología .....   | 85 |
| 5.1. Objetivos del trabajo.....  | 85 |
| 5.1.1 Objetivo General.....  | 85 |
| 5.1.2. Objetivos Específicos .....   | 85 |
| 5.2. Metodología del trabajo.....  | 86 |
| 5.2.1. Equipamiento experimental.....  | 86 |
| 5.2.1.1. Cámaras de simulación atmosférica. ....   | 86 |
| 5.2.1.1.1. Cámara de simulación atmosférica de paso múltiple de cuarzo ....  | 86 |
| 5.2.1.1.2. Cámara de simulación atmosférica colapsable.....  | 88 |
| 5.2.1.2. Caja de fotólisis .....   | 90 |
| 5.2.1.3. Sistemas de detección.....  | 91 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.2.1.3.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....   | 91  |
| 5.2.1.3.2. Cromatografía gaseosa (CG) con detector por ionización de llama (FID) .....  | 92  |
| 5.2.2. Técnica de microextracción en fase sólida (SPME) .....   | 93  |
| 5.2.3. Generación del agente oxidante .....   | 95  |
| 5.2.4. Método de velocidades relativas .....  | 95  |
| 5.2.4.1. Ventajas del método relativo .....   | 97  |
| 5.2.4.1. Criterios para la selección de los compuestos de referencia .....  | 97  |
| 5.2.4.3. Condiciones a considerar en la determinación de la constante de velocidad .....  | 98  |
| 5.2.5. Condiciones experimentales de las reacciones estudiadas .....  | 99  |
| 5.2.5.1. Condiciones experimentales para los estudios cinéticos .....   | 100 |
| 5.2.5.1.1. Reacciones de $\beta$ -ocimeno con radicales OH, moléculas de O <sub>3</sub> y átomos de Cl .....                            | 100 |
| 5.2.5.1.2. Reacciones de canfeno con radicales OH, moléculas de O <sub>3</sub> y átomos de Cl .....                                     | 102 |
| 5.2.5.1.3. Reacciones de ( <i>E</i> )-2-heptenal, ( <i>E</i> )-2-octenal y ( <i>E</i> )-2-nonenal con moléculas de O <sub>3</sub> ..... | 105 |
| 5.2.5.1.4. Reacciones de acetato de ( <i>E</i> )-2-hexenilo con radicales OH y con átomos de Cl .....                                   | 107 |
| 5.2.5.1.5. Reacciones de 4-metil-3-penten-2-ona con radicales OH y con átomos de Cl .....   | 109 |
| 5.2.5.2. Sistema experimental para la identificación y cuantificación de los productos de reacción .....                                | 110 |
| 5.2.5.2.1. Reacciones de $\beta$ -ocimeno con radicales OH y con moléculas de O <sub>3</sub> .....                                      | 110 |
| 5.2.5.2.2. Reacciones de canfeno con radicales OH y con moléculas de O <sub>3</sub> .....   | 111 |
| 5.2.5.2.3. Reacciones de ( <i>E</i> )-2-heptenal, ( <i>E</i> )-2-octenal y ( <i>E</i> )-2-nonenal con moléculas de O <sub>3</sub> ..... | 112 |
| 5.2.5.3. Reactivos utilizados .....   | 112 |
| 5.2.6. Análisis de resultados .....   | 113 |
| 5.2.6.1. Análisis de resultados de los experimentos cinéticos .....   | 113 |
| 5.2.6.1.1. Análisis de resultados cinéticos a través de espectroscopía FTIR .....   | 113 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.2.6.1.2. Análisis de resultados cinéticos a través de CG-FID .....  | 114 |
| 5.2.6.2. Análisis de los resultados de los experimentos sobre estudios de<br>productos de reacción .....  | 115 |
| 5.2.6.2.1. Identificación de los productos de reacción utilizando FTIR.....   | 115 |
| 5.2.6.2.2. Cuantificación de los productos de reacción utilizando FTIR .....  | 116 |
| 5.3. Bibliografía.....  | 118 |
| <b>Capítulo 6</b>   |     |
| 6. Resultados y discusión: Reacciones de los monoterpenos $\beta$ -ocimeno y canfeno con<br>radicales OH, moléculas de O <sub>3</sub> y átomos de Cl.....               | 121 |
| 6.1. $\beta$ -ocimeno .....   | 121 |
| 6.1.1. Estudio cinético de la reacción de radicales OH con $\beta$ -ocimeno .....   | 121 |
| 6.1.1.1. Estudio cinético a 298 K.....  | 121 |
| 6.1.1.1.1. Relación de energía libre $k_{OH}$ vs $k_{O_3}$ .....  | 123 |
| 6.1.1.2. Dependencia de la constante de velocidad de reacción con la<br>temperatura en el intervalo 288–311 K.....  | 125 |
| 6.1.2. Estudio cinético de la reacción de moléculas de O <sub>3</sub> con $\beta$ -ocimeno .....  | 128 |
| 6.1.2.1. Estudio cinético a 298 K.....  | 128 |
| 6.1.2.2. Dependencia de la constante de velocidad de reacción con la<br>temperatura en el intervalo 288–311 K.....  | 130 |
| 6.1.3. Estudio cinético de la reacciones de átomos de Cl con $\beta$ -ocimeno .....   | 133 |
| 6.1.3.1. Relación de energía libre $k_{OH}$ vs $k_{Cl}$ .....   | 134 |
| 6.1.4. Identificación y cuantificación de los productos de la reacción de radicales<br>OH con $\beta$ -ocimeno en presencia y ausencia de NO <sub>x</sub> a 298 K ..... | 136 |
| 6.1.5. Identificación y cuantificación de los productos de la reacción de moléculas<br>de O <sub>3</sub> con $\beta$ -ocimeno a 298 K.....                              | 149 |
| 6.2. Canfeno.....   | 157 |
| 6.2.1. Estudio cinético de la reacción de radicales OH con canfeno .....  | 157 |
| 6.2.1.1. Estudio cinético a 298 K.....  | 157 |
| 6.2.1.2. Dependencia de la constante de velocidad de reacción con la<br>temperatura en el intervalo 288–311 K.....  | 159 |
| 6.2.2. Estudio cinético de la reacción de moléculas de O <sub>3</sub> con canfeno.....  | 162 |
| 6.2.2.1. Estudio cinético a 298 K.....  | 162 |



|  |     |
|--|-----|
| 6.2.2.2. Dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura en el intervalo 288–311 K .....   | 165 |
| 6.2.3. Estudio cinético de la reacción de átomos de Cl con canfeno a 298 K .....   | 167 |
| 6.2.3.1. Relación de energía libre entre $k_{OH}$ vs $k_{Cl}$ .....  | 169 |
| 6.2.4. Identificación y cuantificación de los productos de la reacción de radicales OH con canfeno en presencia y ausencia de $NO_x$ a 298 K.....  | 170 |
| 6.2.5. Identificación y cuantificación de los productos de la reacción de moléculas de $O_3$ con canfeno a 298 K .....   | 179 |
| 6.3. Bibliografía.....   | 185 |
| <b>Capítulo 7</b>  |     |
| 7. Resultados y discusión: Reacciones de COVs polifuncionales con moléculas de $O_3$ , radicales OH y átomos de Cl .....   | 191 |
| 7.1. C7–C9 alquenes (( <i>E</i> )-2-heptenal, ( <i>E</i> )-2-octenal y ( <i>E</i> )-2-nonenal) .....   | 191 |
| 7.1.1. Estudio cinético de las reacciones de ( <i>E</i> )-2-heptenal, ( <i>E</i> )-2-octenal y ( <i>E</i> )-2-nonenal con moléculas de $O_3$ a 298 K.....                                  | 191 |
| 7.1.1.1. Relación de energía libre $k_{OH}$ vs $k_{O_3}$ .....   | 195 |
| 7.1.2. Identificación y cuantificación de los productos de las reacciones de ( <i>E</i> )-2-heptenal, ( <i>E</i> )-2-octenal y ( <i>E</i> )-2-nonenal con moléculas de $O_3$ a 298 K ..... | 197 |
| 7.2. Estudio cinético de las reacciones de radicales OH con acetato de ( <i>E</i> )-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona a 298 K .....  | 212 |
| 7.2.1. Tendencia de reactividad de ésteres y cetonas insaturadas debido a la reacción con radicales OH.....  | 216 |
| 7.3. Estudio cinético de las reacciones de átomos de Cl con acetato de ( <i>E</i> )-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona a 298 K .....  | 218 |
| 7.3.1 Tendencia de reactividad de ésteres y cetonas insaturadas debido a la reacción con átomos de Cl.....   | 221 |
| 7.4. Bibliografía.....   | 222 |
| <b>Capítulo 8</b>  |     |
| 8. Implicancias atmosféricas y conclusiones .....  | 227 |
| 8.1. Tiempo de residencia de los COVs en la tropósfera .....   | 227 |
| 8.1.1. Tiempos de residencia de los COVs estudiados en este trabajo.....   | 227 |
| 8.2. Atmosferas contaminadas y remotas, efectos en la distribución de los productos de reacción.....   | 230 |

|   |     |
|---|-----|
| 8.3. Implicancias de la formación de compuestos orgánicos polifuncionales en la tropósfera..... | 232 |
| 8.4. Conclusiones.....  | 235 |
| 8.5. Bibliografía.....  | 237 |
| 9. Anexos.....  | 242 |

## Lista de abreviaturas

|              |   |
|--------------|---|
| ACCMIP       | <i>Atmospheric Chemistry and Climate Modeling Intercomparison Project</i>         |
| AOS          | aerosoles orgánicos secundarios   |
| CG           | cromatografía gaseosa   |
| COVs         | Compuestos Orgánicos Volátiles  |
| COVEM        | Compuestos Orgánicos Volátiles excepto metano                                     |
| CTM          | <i>Chemistry Transport Model</i>  |
| DMAPP        | <i>Dimethylallyl Pyrophosphate</i> , dimetilalil pirofosfato                      |
| DVB/CAR/PDMS | divinilbenceno/carboxeno/polidimetilsiloxano                                      |
| DXP          | <i>deoxyxylulose phosphate</i> , desoxixilulosa fosfato                           |
| EM           | espectrometría de masas   |
| FID          | <i>Flame Ionization Detector</i>  |
| FPP          | <i>Farnesyl PyroPhosphate</i> , farnesil pirofosfato                              |
| FTIR         | <i>Fourier Transform InfraRed</i>   |
| GGPP         | <i>Geranylgeranyl PyroPhosphate</i> , geranil geranil pirofosfato                 |
| GPP          | <i>Geranyl PyroPhosphate</i> , geranil pirofosfato                                |
| IPP          | <i>Isopentenyl PyroPhosphate</i> , isopentenil pirofosfato                        |
| ISAM         | <i>Integrated Science Assesment Model</i>   |
| LSM          | <i>Land surface Model</i>   |
| MEGAN        | Modelo de Emisiones de Gases y Aerosoles de la Naturaleza                         |
| ORCHIDEE     | <i>Observatoire Radar Coherent Heliported'Investigation de Elements Enemis</i>    |
| PAN          | <i>PeroxyAcetyl Nitrate</i> , nitrato de peroxiacetilo                            |
| PLP-LIF      | <i>Pulsed Laser Photolysis/Laser-Induced Fluorescence</i>                         |
| RCP          | <i>Representative Concentration Pathway</i> , Vía de Concentración Representativa |
| SPME         | <i>Solid Phase Microextraction</i> , microextracción en fase sólida               |

# **CAPÍTULO 1**

## **La atmósfera terrestre**

## 1. La atmósfera terrestre

La atmósfera es la parte de la Tierra que está compuesta principalmente por una mezcla de componentes gaseosos. La atmósfera está dividida en varias capas según su perfil térmico: tropósfera, estratósfera, mesósfera e ionósfera. La tropósfera es la capa en contacto con la superficie de la Tierra, donde el perfil de temperatura en general disminuye al incrementarse la altitud y está limitada por la tropopausa. Seguidamente se encuentra la estratósfera, en la que la temperatura aumenta con la altitud. Estas dos capas son más densas que las otras superiores y comprenden el 75% de la masa de la atmósfera (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). En este trabajo de tesis se estudian reacciones en fase gaseosa involucradas en la química de la tropósfera.

Los constituyentes mayoritarios y su proporción de la atmósfera actual son los gases nitrógeno ( $N_2$ , 78%), oxígeno ( $O_2$ , 21%), y argón (Ar, 1%). El vapor de agua es el siguiente constituyente más abundante, encontrándose principalmente en la tropósfera y cuya concentración es muy variable. Los restantes constituyentes son denominados gases traza, éstos comprenden menos del 1% de la atmósfera. Sin embargo, estos gases poseen un rol crucial en el balance radiativo de la Tierra y en las propiedades químicas de la atmósfera que impactan en los distintos compartimientos ambientales y en el aire en particular.

Dentro de estos gases traza se encuentran los llamados Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) que comprenden todos los compuestos orgánicos en fase gaseosa, excluyendo al monóxido de carbono (CO) y al dióxido de carbono ( $CO_2$ ) (Seinfeld y Pandis, 1998). La Agencia de Protección medioambiental (EPA) de Estados Unidos define a los COVs como cualquier compuesto cuya presión de vapor es superior a 1,3 hPa en condiciones ambientales. De esta manera, el metano y otros compuestos como CO y  $CO_2$  quedan excluidos, por lo que también en la literatura se utiliza el término Compuestos Orgánicos Volátiles excepto metano (COVEM) (Monson, 2002). En este trabajo de tesis, los compuestos orgánicos (excepto  $CH_4$ , CO y  $CO_2$ ) se denominarán simplemente COVs.

Las fuentes de los COVs pueden ser de origen antropogénico, biogénico y geogénicos, en todos los casos presentan un rol clave en la química atmosférica. Las mayores emisiones de COVs provienen de las emisiones biogénicas (Guenther y colab., 1995; Simon y colab., 2006). Mediciones realizadas en bosques y áreas de cultivo han demostrado la gran variedad de compuestos orgánicos emitidos (Steinbrecher y colab.,

2009; Kesselmeier y Staudt, 1999). Por otra parte, las fuentes antropogénicas de COVs incluyen la producción, distribución y combustión de los productos derivados del petróleo, donde las mayores emisiones provienen de los motores de vehículos debido a la evaporación o combustión incompleta del combustible, además de la quema de biomasa (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

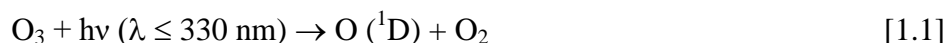
Las emisiones de COVs de origen biogénico ocurren predominantemente en los trópicos, mientras que, en las regiones boreales los flujos de emisión son más reducidos y estos ocurren principalmente en las estaciones cálidas (Haapanala y colab., 2007; Guenther y colab., 2012). En cambio, las emisiones antropogénicas predominan en las zonas altamente pobladas, como las regiones industrializadas (en su mayoría en el hemisferio Norte).

### **1.1. Oxidantes atmosféricos**

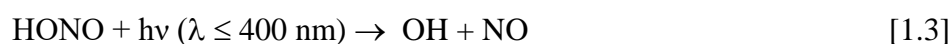
Como se ha mencionado previamente, los componentes traza de la atmósfera tienen un rol fundamental al estudiar la química de la misma. Los principales oxidantes son el radical hidroxilo, las moléculas de ozono y el radical nitrato, como así también los átomos de cloro. Estos oxidantes participan en distintas reacciones químicas, principalmente degradando a los diversos COVs presentes en la atmósfera. A continuación, se describirán brevemente la formación y sumideros de estos oxidantes atmosféricos.

#### **1.1.1. Radical hidroxilo (OH)**

La fuente principal del radical OH en la tropósfera es la fotólisis de ozono troposférico, donde se forman átomos de oxígeno singlete que reaccionan con vapor de agua generando radicales OH (reacciones 1.1 y 1.2) (Atkinson y Lloyd, 1984):



Otra reacción que conlleva a la formación del radical OH es la fotólisis del ácido nitroso (reacción 1.3) en regiones contaminadas (Atkinson y Lloyd, 1984):



Los radicales hidroperoxilo ( $\text{HO}_2$ ) también participan en la formación de radicales OH (los cuales en conjunto son denominados  $\text{HO}_x$ ). Estos radicales se forman por fotólisis de aldehídos y cetonas (reacción 1.4). Luego, los mismos reaccionan con monóxido de nitrógeno (NO), el cual proviene de fuentes de combustión, formando el radical OH y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) (reacción 1.5):



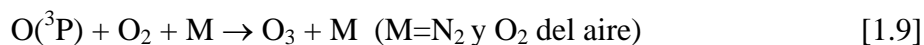
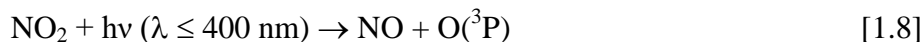
Los radicales OH troposféricos se encuentran en una concentración promedio diaria de  $2 \times 10^6$  radicales  $\text{cm}^{-3}$  (Hein y colab., 1997). La importancia de conocer el valor de la concentración media del radical OH en la tropósfera radica en que éste es una importante vía de degradación de los COVs, siendo en muchos casos el principal sumidero de dichos compuestos. Las reacciones de radicales OH con COVs (hidrocarburos saturados e insaturados, compuestos oxigenados, aromáticos, etc.) han sido ampliamente estudiadas, demostrándose que éste radical es una importante vía de degradación diaria de los COVs en la tropósfera (Atkinson, 1985).

### 1.1.2. Moléculas de ozono ( $\text{O}_3$ )

Los radicales peroxilo ( $\text{RO}_2$ ) y los radicales  $\text{HO}_2$  formados durante la fotoxidación de los COVs reaccionan con NO en atmósferas contaminadas para formar  $\text{NO}_2$  (reacciones 1.6 y 1.7):



Posteriormente, el  $\text{NO}_2$  formado se fotoliza generando las moléculas de  $\text{O}_3$ , siendo ésta la principal fuente de  $\text{O}_3$  en la tropósfera (reacciones 1.8 y 1.9):



La concentración promedio troposférica de  $O_3$  es de  $7 \times 10^{11}$  moléculas  $cm^{-3}$  (Logan, 1985). Este oxidante está presente en la atmósfera durante el día y la noche. Sin embargo, como la generación de  $O_3$  depende de las concentraciones de  $NO/NO_2$ , en zonas muy contaminadas su concentración puede superar la concentración promedio. El  $O_3$  reacciona con los compuestos orgánicos insaturados, por ejemplo alquenos. La ozonólisis de los alquenos es un importante sumidero, tanto para el  $O_3$  como para el alqueno. Además, en ciertas reacciones de ozonólisis, principalmente con terpenos se ha demostrado la formación de aerosoles orgánicos secundarios (AOS) (Liu y colab., 2016; Schulze y colab., 2017).

### 1.1.3. Radical nitrato ( $NO_3$ )

La fuente del radical  $NO_3$  en la atmósfera es la reacción de la molécula de  $O_3$  con  $NO_2$ , reacción 1.10:



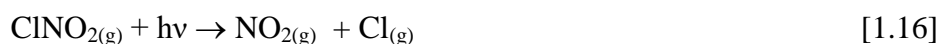
El radical  $NO_3$  reacciona con  $NO$ , así como también con  $NO_2$  (reacciones 1.11 y 1.12), estas reacciones son sumideros del radical  $NO_3$ . La formación del pentóxido de dinitrógeno ( $N_2O_5$ ) es reversible. Por lo tanto, si este compuesto no reacciona a través de otras vías, por ejemplo la hidrólisis, podría descomponerse generando nuevamente el radical  $NO_3$ , de esta manera, el compuesto  $N_2O_5$  actúa como reservorio del radical  $NO_3$ .



El radical  $NO_3$  está presente en la tropósfera en una concentración promedio de  $5 \times 10^8$  radicales  $cm^{-3}$  (Shu y Atkinson, 1995). Es considerado un importante oxidante atmosférico nocturno, ya que durante las horas diurnas se fotoliza rápidamente con la luz solar. Este radical reacciona con COVs saturados e insaturados, si bien las constantes de velocidad de estas reacciones son menores a la del radical  $OH$ , la alta concentración de los radicales  $NO_3$  junto con la baja concentración nocturna de los radicales  $OH$  hace que estas reacciones sean un importante sumidero de COVs durante la noche.

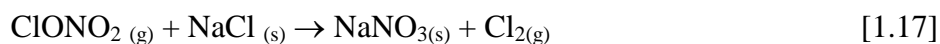
#### 1.1.4. Átomos de cloro (Cl)

La formación de átomos de Cl está ligada principalmente a zonas costeras (Finlayson-Pitts y colab., 1989). Las partículas de sal marina, cuyo componente principal es cloruro de sodio (NaCl), son formadas por la acción de las olas, dispersando estas sales en el aire. Éstas partículas reaccionan con NO<sub>2</sub> y también con N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (reacciones 1.13 y 1.15), formando cloruro de nitrosilo (ClNO) y cloruro de nitrilo (ClNO<sub>2</sub>), respectivamente, los cuales se fotolizan con la luz diurna formando átomos de Cl (reacciones 1.14 y 1.16) (Finlayson-Pitts, 1993).



La formación de átomos de Cl no está limitada únicamente a las zonas marinas, sino que estos también pueden formarse en zonas continentales como lo demostraron Thornton y colab. (2010). Estos investigadores detectaron altas concentraciones de ClNO<sub>2</sub> en una región ubicada a 1400 km de la zona costera más próxima.

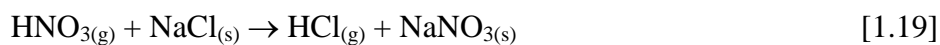
Otra fuente de átomos de Cl es la reacción de nitrato de cloro (ClONO<sub>2</sub>) con NaCl para formar cloro molecular (Cl<sub>2</sub>), el cual a través de fotólisis forma átomos de Cl (reacciones 1.17 y 1.18) (Finlayson-Pitts y colab., 1989; Finlayson-Pitts, 1993):



Los radicales OH al reaccionar con cloruro de hidrógeno (HCl) también liberan átomos de Cl. La formación de HCl proviene de la acidificación de las partículas de NaCl por los ácidos nítrico o sulfúrico (reacciones 1.19 y 1.20). Sin embargo, la reacción del radical OH con HCl es una reacción lenta, por lo que esta sería una fuente minoritaria de átomos de Cl en la tropósfera. No obstante, debe tenerse en cuenta que el HCl al ser un compuesto soluble en agua contribuiría a formar iones cloruro (Cl<sup>-</sup>) en los



aerosoles, los cuales pueden permitir la formación de  $\text{ClNO}_2$  dependiendo de las concentraciones de los  $\text{NO}_x$  presentes en la atmósfera (Thornton y colab, 2010).



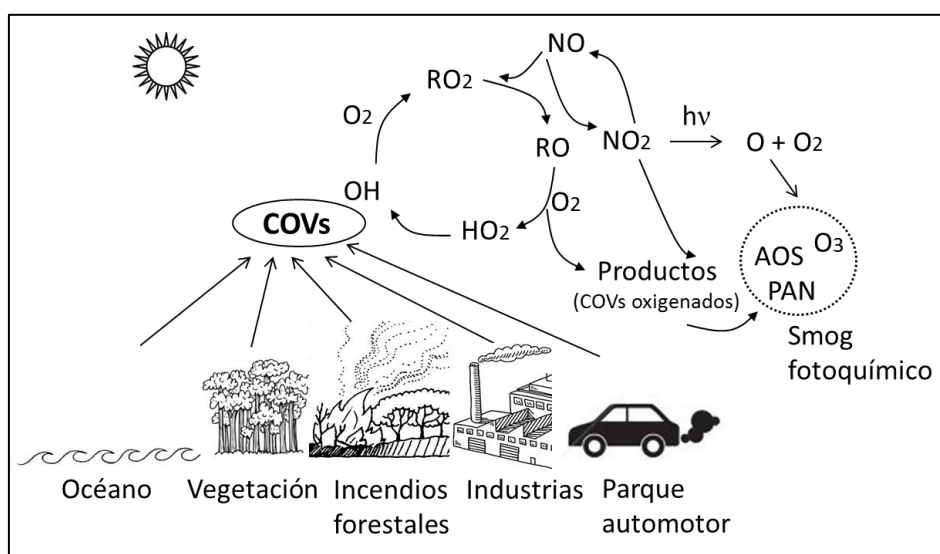
La concentración promedio atmosférica típica de los átomos de Cl es de  $1 \times 10^4$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  (Wingenter y colab. 1996). La concentración de los átomos de Cl en la tropósfera es menor que la de los radicales OH. Sin embargo, las constantes de velocidad de las reacciones de Cl con los COVs son mayores (en general son del orden de  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) alrededor de 10 veces mayores que las constantes de velocidad para las reacciones con radicales OH. De esta manera, no debe excluirse la posibilidad que una concentración elevada de átomos de Cl en determinadas zonas y por un periodo de tiempo corto, principalmente en las primeras horas del día, propicie que las reacciones de átomos de Cl con los COVs puedan llegar a competir con las reacciones de radicales OH (Spicer y colab., 1998).

## 1.2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Como fue mencionado previamente, los COVs comprenden una gran variedad de gases orgánicos, los cuales presentan funciones diversas en las plantas, en la química atmosférica y por consecuencia, en el medioambiente y la salud humana. Si bien, los COVs son considerados como aquellos que poseen una presión de vapor elevada, en la atmósfera también se encuentran compuestos semi-volátiles. A medida que aumenta el número de carbono disminuye la presión de vapor (si otras variables como temperatura, grupos funcionales, etc. se mantienen constantes), de esta manera estos compuestos son más probables que se encuentren en aerosoles (Holton y colab., 2003). Los productos de oxidación de un determinado COV pueden presentar diversos grupos funcionales, los cuales pueden tener bajas presiones de vapor, y por ende, sería más probable sus condensaciones para formar aerosoles orgánicos secundarios (SOA) (Bonn y Moortgat, 2002).

La emisión primaria de los COVs puede implicar un problema ambiental, ya que las oxidaciones de estos compuestos, debido a reacciones con OH,  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_3$  podrían causar efectos dañinos en el ambiente. La oxidación de los COVs puede formar smog

fotoquímico y aerosoles orgánicos secundarios (SOA) (Schulze y colab., 2017). Estos aerosoles, desde el punto de vista de la salud humana, pueden producir irritación en las vías respiratorias y adsorber componentes carcinógenos (Doyle y colab., 2004). El smog fotoquímico está asociado a un incremento en la concentración del  $O_3$  troposférico y de radicales OH, además, de la formación de nitrato de peroxiacetilo (PAN) (Jacob, 1986; Helas y colab., 1992; Pierre y colab., 2017). En la Figura 1.1 se muestra un esquema general de las fuentes de COVs y formación de algunos componentes del smog fotoquímico. Posteriormente, se describirán brevemente los mecanismos de degradación de los COVs con los oxidantes troposféricos ya mencionados.



**Figura 1.1:** Fuentes de COVs en la atmósfera y algunas de las reacciones que llevan a la formación fotoquímica de  $O_3$ , aerosoles orgánicos secundarios (AOS) y nitrato de peroxiacetilo (PAN).

La degradación de los COVs en la atmósfera forma  $O_3$ , radicales peroxilo ( $RO_2$ ) y radicales hidropoxilo ( $HO_2$ ). Las reacciones de estos radicales con NO produce  $NO_2$ , el cual es fotolizado generando un átomo de oxígeno que luego formará  $O_3$ . Por lo tanto, la formación de  $O_3$  troposférico es considerada catalítica ya que la fotólisis de  $NO_2$  forma otra vez una molécula de NO propiciando nuevamente la generación de  $O_3$  troposférico (véase Figura 1.1)

Cuando los  $NO_x$  se encuentran en bajas concentraciones los radicales peroxilos son destruidos principalmente a través de reacciones consigo mismos, con otros radicales peroxilo o con los radicales hidropoxilo (reacciones 1.21 y 1.22).



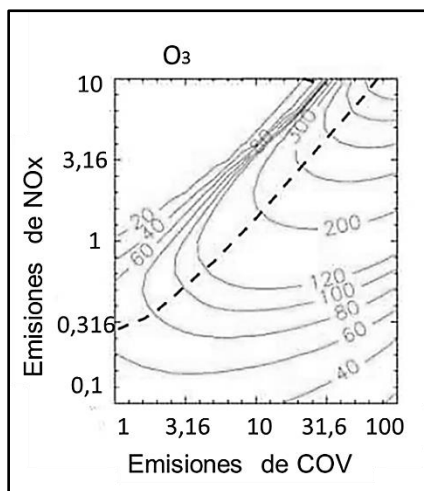


Sin embargo, en presencia de altas concentraciones de  $\text{NO}_x$  ( $> 10$  ppt) (Atkinson, 1985) los radicales peroxilo reaccionan con NO. Por lo tanto, estas reacciones son sumideros importantes para el NO (reacciones 1.23 y 1.24):



Lo cual da lugar nuevamente a la formación de  $O_3$  debido a la fotólisis de  $NO_2$ . En la Figura 1.2 se muestra un gráfico isopleta típico para la formación de  $O_3$ , que indica la influencia de los cambios de emisión de  $NO_x$  y COV. Los ejes en el gráfico denotan las emisiones de COV y  $NO_x$  y las isopletras (líneas de igual concentración) muestran las distintas concentraciones de  $O_3$  a medida que varían las relaciones entre  $NO_x$  y COV. Debe tenerse presente que este tipo de gráfico tiene sus limitaciones como variaciones en los mecanismos de degradación, la composición de los COVs y dificultades en determinar una relación COV/ $NO_x$  representativa.

Según puede observarse en la Figura 1.2, en condiciones con emisiones elevadas de COV y bajas en NO<sub>x</sub>, la concentración de O<sub>3</sub> aumenta con el incremento de NO<sub>x</sub> (Sillman y He, 2002). En cambio, en condiciones con emisiones relativamente bajas de COV y altas de NO<sub>x</sub>, la concentración de O<sub>3</sub> aumenta con el aumento de COV y disminuye con el incremento de NO<sub>x</sub> (Jaegle y colab., 1998).



**Figura 1.2:** Gráfico isopleta de la concentración de  $O_3$  (en ppb) en dependencia de los niveles de emisión de  $NO_x$  y COVs (en  $10^{12}$  molécula  $cm^{-2} s^{-1}$ ) (adaptado de Sillman y He, 2002).

Una forma de determinar la influencia de un oxidante atmosférico como sumidero de los COVs es el tiempo de vida ( $\tau$ ) o tiempo de residencia en la tropósfera. El tiempo de vida es el recíproco del producto de la constante de velocidad de la reacción de un COV con un determinado oxidante y la concentración del oxidante en la tropósfera (en el capítulo 8, se presentará el origen de esta ecuación).

$$\tau = \frac{1}{(k_{COV+oxidante} \times [oxidante])} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Debe tenerse presente que en la atmósfera nunca estará presente sólo un oxidante, por lo que la ecuación 1.1 es incompleta. Una mejor manera para determinar el tiempo de vida de un COV tendría que incluir a todas las reacciones de los oxidantes que compiten entre sí e incluso otros procesos que actúen como sumidero de los COVs como por ejemplo la fotólisis, si el compuesto es fotolábil o deposiciones húmeda o seca. La ecuación 1.2 representa el tiempo de vida global donde se consideran todos estos procesos.

$$\tau = \left( \frac{1}{(k_{OH} \times [OH])} + \frac{1}{(k_{O_3} \times [O_3])} + \frac{1}{(k_{NO_3} \times [NO_3])} + \frac{1}{(k_{Cl} \times [Cl])} + \frac{1}{j} + \frac{1}{(veloc. depos.)} \right) \quad (\text{Ec. 1.2})$$

$k_{OH}$ ,  $k_{O_3}$ ,  $k_{NO_3}$ ,  $k_{Cl}$ , representan las constantes de velocidad de reacción de un determinado COV con los oxidantes troposféricos (OH, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, Cl), mientras que [OH], [O<sub>3</sub>], [NO<sub>3</sub>], [Cl] representan las concentraciones típicas troposféricas de los oxidantes,  $j$  es la constante de fotólisis de un determinado COV y veloc. depos. representa la velocidad de deposición húmeda o seca de un COV.

Si bien, la ecuación 1.2 representa un cálculo más completo del tiempo de vida, aún es una aproximación, ya que variaciones en las concentraciones de los oxidantes, la dependencia con la temperatura de la constante de velocidad y los cambios de estado de los COVs implicaría influencias distintas en los tiempos de vida. Por lo tanto, la ecuación 1.1 es la más utilizada, ya que permite comparar la reactividad de un mismo COV ante determinados oxidantes troposféricos y así estimar cuál de esas reacciones sería la principal vía de degradación en la tropósfera del COV en cuestión.

### 1.2.1. Oxidación de compuestos saturados

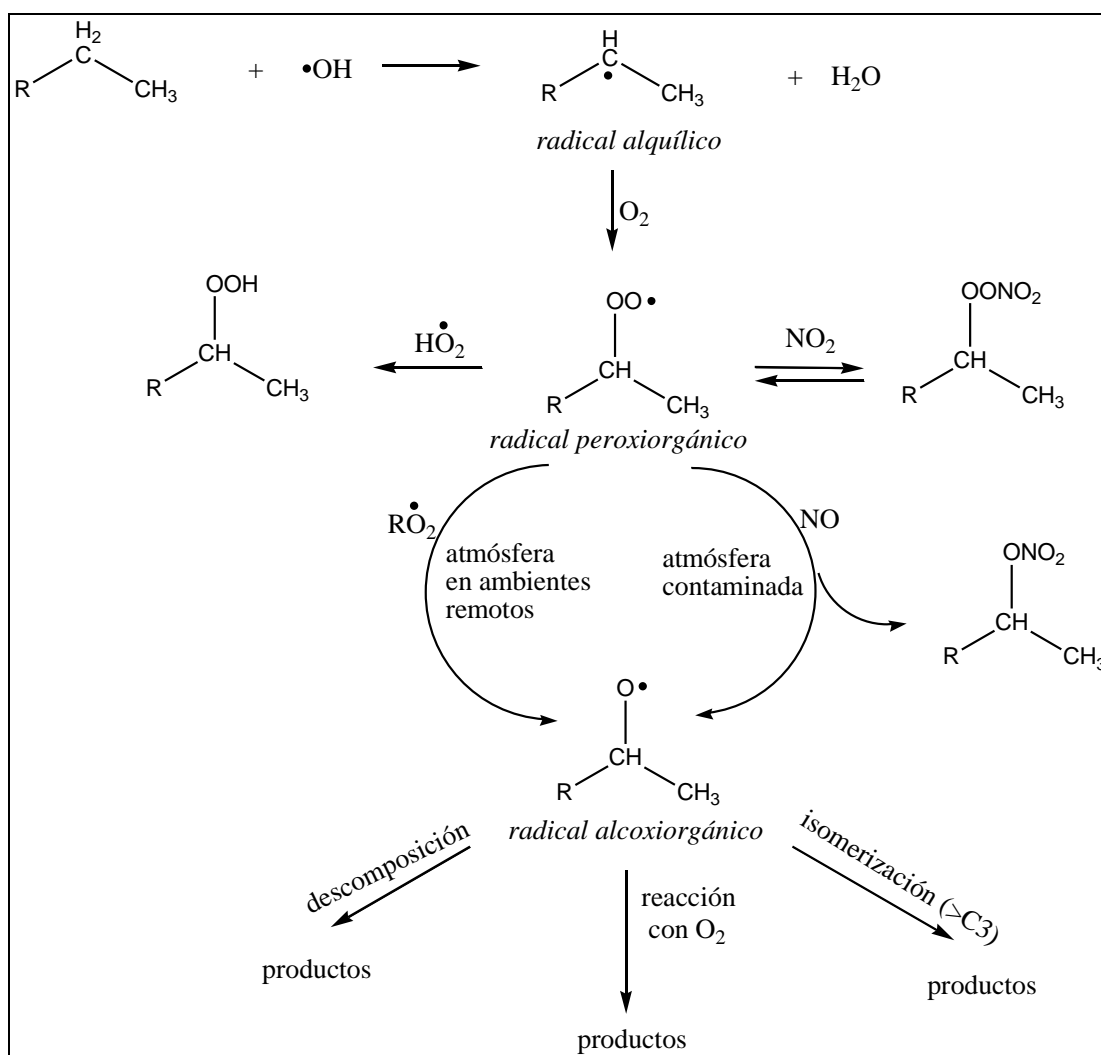
Los compuestos saturados pueden ser de estructuras lineales o cíclicas. Estos incluyen a los alcanos, oxigenados y otros con heteroátomos (por ejemplo, estructuras orgánicas con halógenos, nitrógeno y/o azufre). A continuación se describirán las vías de degradación de los alcanos con los principales oxidantes atmosféricos. Además, se describirán brevemente las reacciones de los oxigenados y halogenados saturados.

Los alcanos reaccionan en la tropósfera con radicales OH, NO<sub>3</sub> y con átomos de Cl (Tyndall y colab, 1997), en tanto que, las reacciones de estos compuestos con moléculas de O<sub>3</sub> no son consideradas una vía de degradación importante a nivel atmosférico debido a que las constantes de velocidad a 298 K tienden a ser menores de 10<sup>-23</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Atkinson y Carter, 1984). En la Figura 1.3 se muestra un esquema de la degradación de un alcano iniciada por radicales OH. La reacción con los oxidantes troposféricos (OH, NO<sub>3</sub> y Cl) se inicia con la abstracción de un átomo de hidrógeno del enlace C–H de la estructura orgánica generando el radical alquilo correspondiente. Seguidamente, se adiciona una molécula de oxígeno a este radical alquilo para formar un radical peroxiorgánico, el cual dependiendo de las condiciones ambientales puede degradarse a través de las siguientes vías:

En atmósferas contaminadas, donde la presencia de NO supera 10 ppt, el radical peroxiorgánico reacciona con NO formando un radical alcoxilo y NO<sub>2</sub>, aunque también es posible la formación de compuestos nitrogenados como los peroxinitratos o nitratos orgánicos. En atmósferas no contaminadas (regiones remotas) la formación del radical alcoxilo puede producirse a partir de reacciones del radical peroxiorgánico con otros radicales peroxiorgánicos (de la misma estructura o diferentes) o bien puede reaccionar con el radical HO<sub>2</sub>. Luego, el radical alcoxilo formado puede reaccionar con el oxígeno molecular o descomponerse y en el caso de alcanos de cadena larga de más de 3 átomos de carbono (>C<sub>3</sub>) el radical alcoxilo puede isomerizarse (5 o más centros) para formar productos.

La reacción de alcanos con radicales OH ha sido ampliamente estudiada. En la literatura se informa que las constantes de velocidad a 298 K están en el intervalo de 10<sup>-13</sup>–10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, por ejemplo, 2,7×10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para el etano y 2,5×10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para el *n*-hexadecano (Atkinson, 1990). Por otra parte, las reacciones con radicales NO<sub>3</sub> tienen constantes de velocidad en el intervalo de 10<sup>-17</sup>–10<sup>-16</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, por ejemplo, 6,5×10<sup>-17</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para el *n*-butano

y  $4,1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para el 2,3-dimetilbutano (Atkinson y colab., 1988). En tanto que, las reacciones con átomos de cloro presentan constantes de velocidad en el intervalo de  $10^{-11} - 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson, 1990). Por lo tanto, considerando la concentración de estos oxidantes en la tropósfera, se han determinado que las principales vías de degradación de los alcanos son las reacciones con radicales OH durante el día y con radicales  $\text{NO}_3$  durante la noche, mientras que las reacciones con átomos de Cl pueden tener cierta importancia en zonas costeras marinas y/o en áreas muy industrializadas.



**Figura 1.3:** Esquema general de degradación un alcano iniciada por radical OH (R representa a la cadena carbonada).

En cuanto a los demás compuestos saturados, los más estudiados han sido los oxigenados (cetonas, alcoholes, aldehídos y ésteres) (Olsson y colab., 1997; Aschmann y Atkinson, 1998; Tyndall y colab., 1999; Papagni y colab., 2000; Cavalli y colab.,

2001; Pimentel y colab., 2010; Romanias y colab., 2010; Blanco y Teruel, 2011), aunque también en la literatura se informan varios estudios de compuestos saturados halogenados (Garib y colab., 2006; Papadimitriou y colab., 2007; Antiñolo y colab., 2012). Los mecanismos de reacción con los oxidantes troposféricos (OH, NO<sub>3</sub> y Cl) en general, son similares a los de los alcanos, siendo también las reacciones con radicales OH y NO<sub>3</sub> las vías principales de degradación. Es importante considerar que los aldehídos también pueden degradarse por fotólisis debido al hidrógeno lábil del grupo carbonilo por lo que esta vía de degradación es relevante en la remoción de estos compuestos de la tropósfera.

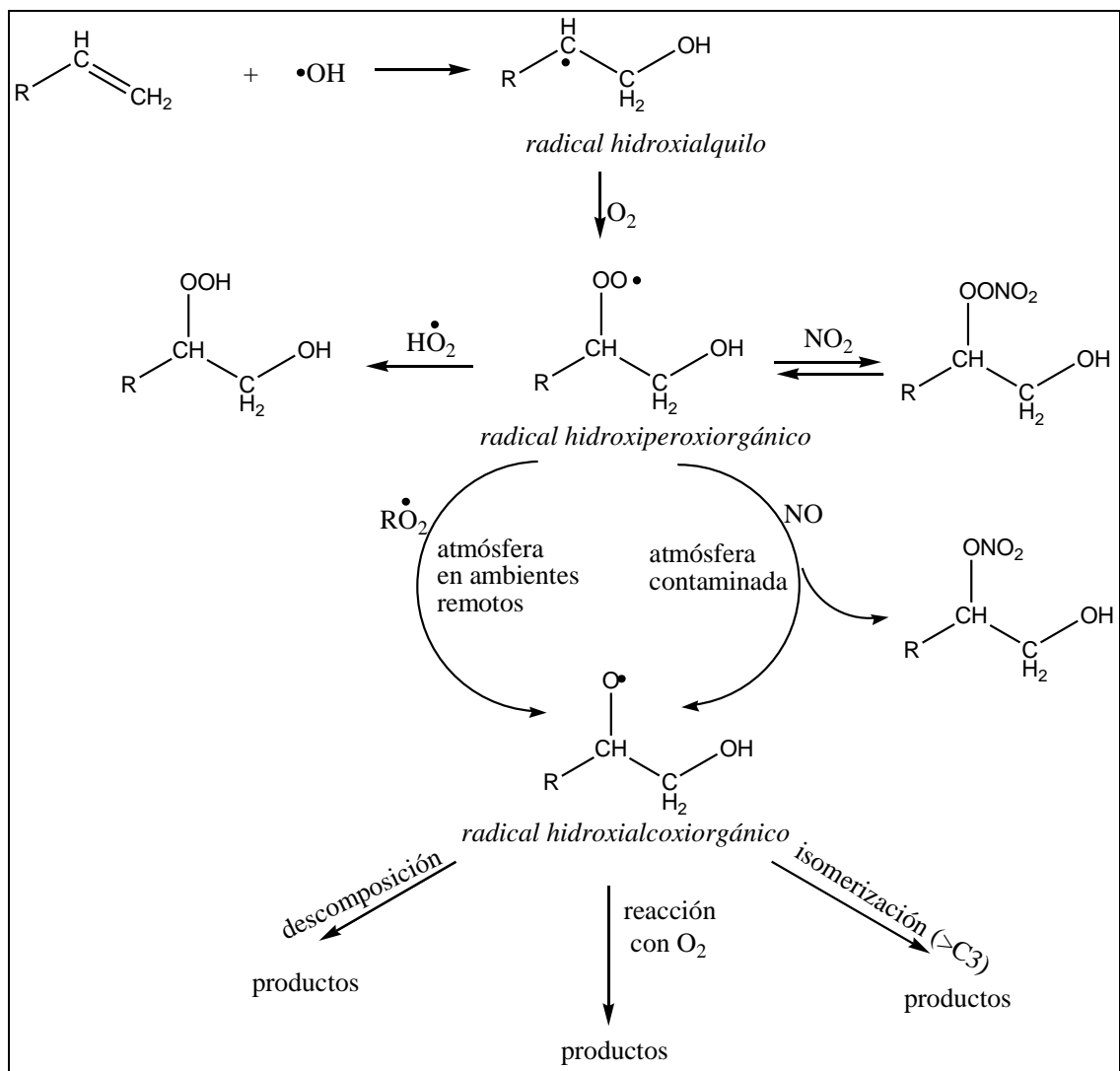
### **1.2.2. Oxidación de compuestos insaturados**

Los compuestos insaturados presentes en la atmósfera incluyen a los alquenos, alquinos y polifuncionales como cetonas, ésteres, alcoholes, halogenados, etc. Éstos al igual que los saturados pueden reaccionar con radicales OH, NO<sub>3</sub>, Cl y además, con moléculas de O<sub>3</sub>. Para la descripción de los mecanismos de reacción de los compuestos insaturados se tomará como ejemplo el grupo de los alquenos.

#### **1.2.2.1. Reacción de alquenos con radicales OH, NO<sub>3</sub> y Cl**

Las reacciones de los alquenos con radicales OH, NO<sub>3</sub> y Cl se inician a través de dos vías, una de ellas es la adición de estos oxidantes a uno de los átomos de carbono del doble enlace ( $>C=C<$ ) y la segunda vía es la abstracción de átomos de H del enlace C–H de la estructura del alqueno. En diversos estudios de las reacciones de alquenos, sobre todo con radicales OH y NO<sub>3</sub>, se ha demostrado que la adición del oxidante al doble enlace es la vía más importante (Atkinson y Arey, 2003).

La adición del oxidante al doble enlace o la abstracción de un átomo de H forma un radical hidroxialquilo, al igual que en el mecanismo de los compuestos saturados, el radical hidroxialquilo formado reacciona con una molécula de O<sub>2</sub> formando un radical hidroperoxiorgánico. Seguidamente, este radical formará radicales hidroalcoxilos, compuestos carbonílicos o compuestos orgánicos nitrogenados, dependiendo de las condiciones atmosféricas (específicamente de las concentraciones de los NO<sub>x</sub>). En la Figura 1.4 se presenta un esquema del mecanismo de degradación de un alqueno iniciada por radicales OH.



**Figura 1.4:** Esquema general de la reacción de un alqueno con el radical OH (R representa a la cadena carbonada).

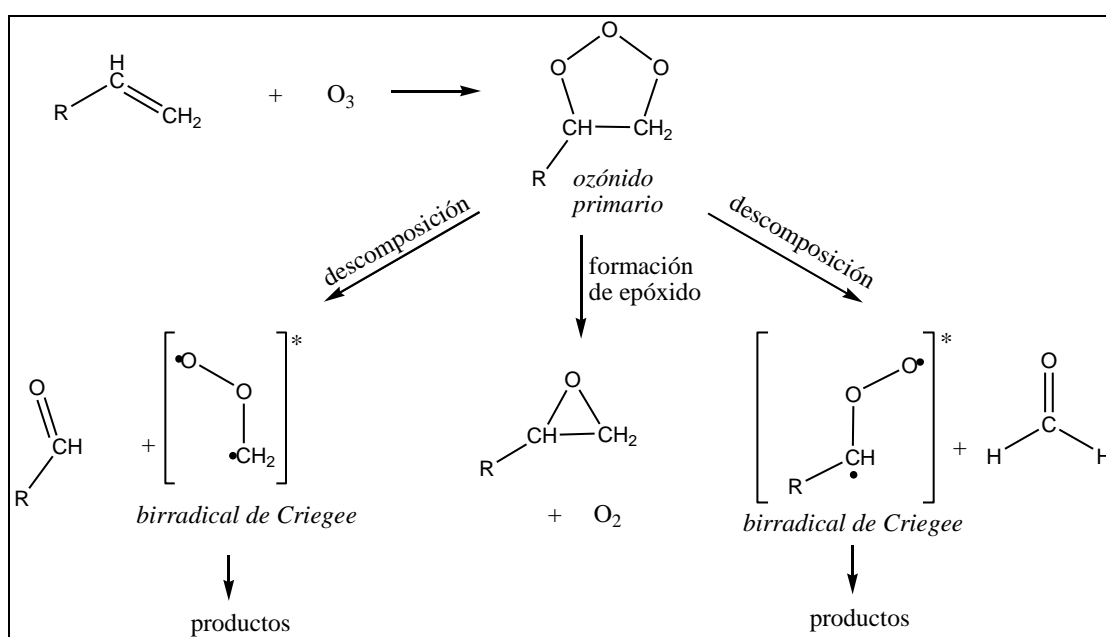
#### 1.2.2.2. Ozonólisis de alquenos

Las constantes de velocidad del ozono con los alquenos varían entre sí tres órdenes de magnitud. Esto es debido a las variaciones en la estructura del alqueno, la ubicación del doble enlace y el impedimento estérico, los cuales poseen efectos pronunciados en los valores de las constantes de velocidad en las reacciones de ozonólisis (McGillen y colab., 2008). Las reacciones de ozonólisis son comunes en la tropósfera. Si bien los valores de sus constantes de velocidad son de varios órdenes de magnitud más bajos que los valores de las constantes de velocidad para las reacciones de alquenos con radicales OH ( $k_{O_3} \sim 10^{-18}$  y  $k_{OH} \sim 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), son de gran importancia atmosférica debido a las altas concentraciones de  $O_3$  en ciertas regiones de la tropósfera. Además, la presencia de moléculas de  $O_3$  durante las horas nocturnas



implica que la ozonólisis es una importante reacción de la química nocturna junto al radical dominante  $\text{NO}_3$  (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

La reacción de ozonólisis se inicia a través de la cicloadición de la molécula de  $\text{O}_3$  al doble enlace del alqueno (véase Figura 1.5). Esta cicloadición forma un intermediario con exceso de energía conocido como ozónido primario y debido a ese exceso de energía puede descomponerse mediante la ruptura de uno de los enlaces  $\text{O}-\text{O}$  y del enlace  $\text{C}-\text{C}$ . La descomposición del ozónido forma compuestos carbonílicos e intermediarios óxidos de carbonilo, estos últimos son conocidos como birradicales o intermediarios de Criegee.

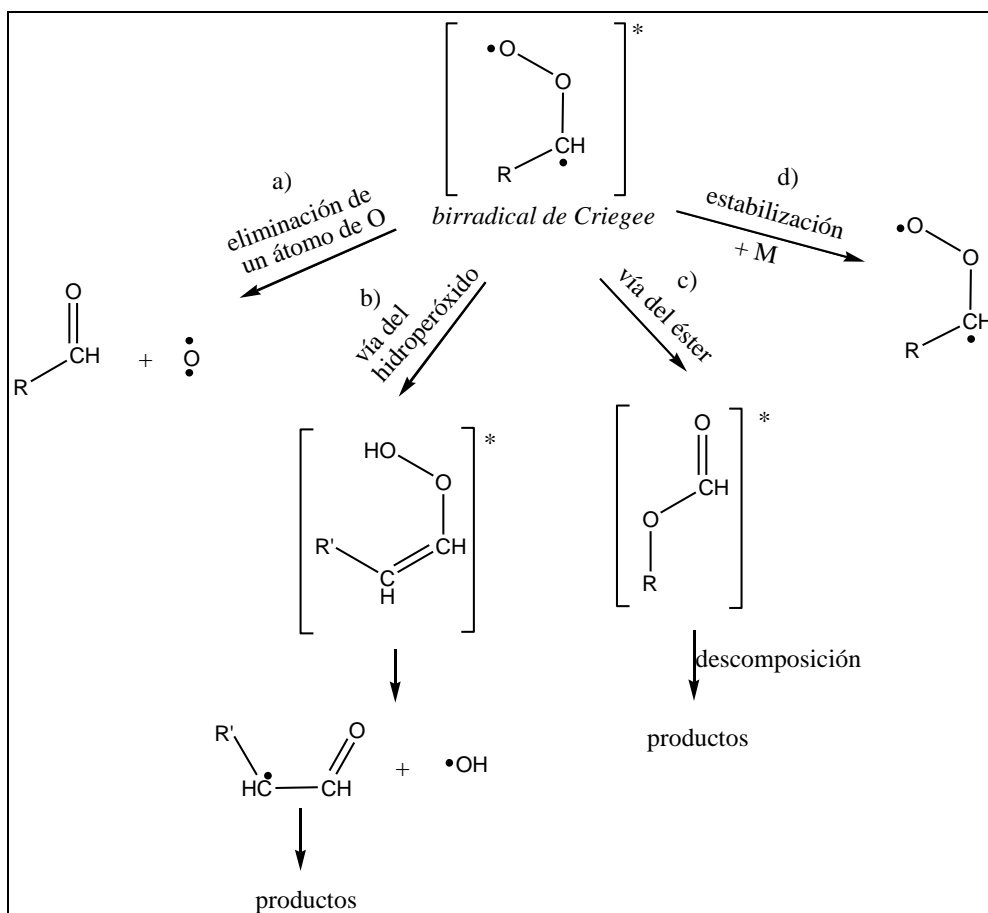


**Figura 1.5:** Mecanismo general de la reacción de ozonólisis de alquenos (R representa a la cadena carbonada).

Los birradicales de Criegee formados presentarán un exceso de energía, por lo tanto, el destino de estos birradicales y por consecuencia, la influencia de los mismos en la química de la tropósfera dependerá de la energía que posean y de la capacidad para estabilizarse por colisión. Además, se ha propuesto la formación directa de epóxidos a partir del ozónido primario, sin embargo, esta vía de reacción del ozónido es considerada de menor importancia, ya que las cuantificaciones experimentales de epóxidos en las reacciones de ozonólisis de algunos alquenos son menores al 5% (Kramp y Paulson, 2000; Atkinson y Arey, 2003).

Los birradicales de Criegee pueden reaccionar a través de varias vías como: a) eliminación de un átomo de oxígeno, b) isomerización mediante la “vía del

hidroperóxido”, donde los birradicales dialquílicos y los birradicales con isomería *cis* pueden isomerizarse a través de la formación de un intermediario hidroperóxido, el cual se descompone liberando un radical OH más un radical alquílico, c) reordenarse a través de la “vía de formación de éster”, donde se produce la descomposición del mismo, y d) estabilización por colisión con un tercer cuerpo, por ejemplo, N<sub>2</sub>, donde el birradical una vez estabilizado puede sufrir reacciones bimoleculares, pudiendo reaccionar con vapor de H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> y ácidos carboxílicos. Estas vías están presentadas en la Figura 1.6.



**Figura 1.6:** Posibles vías de reacción de los birradicales de Criegee (R y R' representan cadenas carbonadas, M representa un tercer cuerpo).

Kroll y colab. (2001) han estudiado las reacciones de ozonólisis de seis alquenos (eteno; *trans*-2-buteno; (*E*)-3-hexeno, (*E*)-4-octeno; 2,3-dimetil-2-buteno; 3,4-dimetil-3-hexeno) determinando los rendimientos de radicales OH a varias presiones. Los intervalos de presión de las reacciones para los primeros cuatro alquenos fueron 2–50 Torr y para la ozonólisis de 2,3-dimetil-2-buteno y 3,4-dimetil-3-hexeno a presiones mayores a 100 Torr. Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema de flujo a alta presión equipado para detectar radicales OH a través de fluorescencia inducida por

láser. Los autores demostraron que los radicales OH se forman apenas se inicia la reacción y que el rendimiento de los mismos disminuye a medida que aumenta la presión. Por lo tanto, según estos autores la dependencia negativa del rendimiento de los radicales OH con el aumento de presión demuestra que existe competencia entre las vías de descomposición y estabilización de los birradicales de Criegee, favoreciéndose la estabilización a medida que aumenta la presión.

Drozd y Donahue (2011) en el estudio de las reacciones de ozonólisis de 2,3-dimetil-2-butenol; (*E*)-5-deceno, ciclohexeno y  $\alpha$ -pineno en función de la presión han demostrado que los birradicales de Criegee estabilizados provenientes de los alquenos lineales mostraron una fuerte dependencia con la presión, y que los birradicales provenientes de la ozonólisis de alquenos cíclicos (ciclohexeno y  $\alpha$ -pineno) presentan menor dependencia. Además, los autores observaron que los alquenos con mayor número de átomos de carbono ((*E*)-5-deceno y  $\alpha$ -pineno) producen mayores proporciones de birradicales estabilizados incluso a bajas presiones. Por lo tanto, la formación de birradicales de Criegee estabilizados, son dependientes de la estructura y del número de átomos de carbono del alqueno precursor. A medida que la longitud de la cadena carbonada se incrementa, la energía vibracional podrá disiparse con mayor eficiencia, ya que estas estructuras tendrán mayor grado de libertad promovidos por los movimientos traslacionales y rotacionales inherentes en moléculas de cadenas largas. Recientemente, Hakala y Donahue (2016) estudiaron la estabilización del birradical  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OO}\cdot$ , proveniente de la ozonólisis de 2,3-dimetil-2-butenol, en función de la presión en el intervalo de 50–900 Torr. Utilizaron un reactor de flujo de alta presión con espectrómetro de masas por ionización química adecuado para trabajar a presiones diferentes. Dichos autores, observaron una dependencia lineal de la estabilización del birradical con la presión, siendo la estabilización mínima de 12,7 % a 50 Torr y la estabilización máxima de 42 % a 900 Torr.

Los birradicales de Criegee estabilizados pueden participar en reacciones bimoleculares, donde pueden reaccionar con distintas especies atmosféricas como el vapor de agua, el dímero de agua  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ),  $\text{NO}_2$ , ácidos carboxílicos y ácido nítrico (Tobias y Ziemann, 2001; Welz y colab., 2012; Chao y colab., 2015; Novelli y colab.; 2016; Smith y colab., 2017). Sin embargo, estas reacciones están condicionadas no solo por las concentraciones de los birradicales estabilizados o por las concentraciones de esas otras especies atmosféricas, sino

también, por la presión como ha sido mencionado previamente, considerando que la probabilidad de formarse birradicales estabilizados aumenta con el aumento de la presión. Además, la estructura de los birradicales estabilizados influirá en cuáles de las reacciones bimoleculares se verán favorecidas, es decir, el número de átomos de carbono y la configuración de isomería del birradical también son factores importantes para determinar el destino de los birradicales estabilizados en la atmósfera.

Los birradicales de Criegee tienen un papel importante en la capacidad oxidativa de la atmósfera, ya que influyen en la cantidad de radicales libres disponibles en la misma. Sobre todo, son importantes en la contribución de los HO<sub>x</sub> (Faloona y colab, 2001), y Welz y colab. (2012) han demostrado que la reacción del birradical estabilizado con vapor de H<sub>2</sub>O es una importante fuente secundaria de ácidos carboxílicos en la atmósfera.

### 1.3. Bibliografía

Antiñolo, M.; González, S.; Ballesteros, B.; Albaladejo, J. y Jiménez, E. Laboratory studies of CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH and CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH: UV and IR absorption cross sections and OH rate coefficients between 263 and 358 K. *J. Phys. Chem. A*. **2012**, 116, 24, 6041–6050

Aschmann, S. M. y Atkinson, R. Kinetics of the gas-phase reactions of the OH radical with selected glycol ethers, glycols, and alcohols. *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, 30, 533–540

Atkinson, R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 69–201

Atkinson, R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* **1990**, 24, 1, 1–41

Atkinson, R. y Arey, J. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* **2003**, 37, S197–S219

Atkinson, R.; Aschmann, S. M. y Pitts, J. N., Jr. Rate constants for the gas-phase reactions of the NO<sub>3</sub> radical with a series of organic compounds at 296 ± 2 K. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3454–3457

Atkinson, R. y Carter, W. P. L. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* **1984**, 84, 437–470

- Atkinson, R. y Lloyd, A. C. Evaluation of kinetic and mechanistic data for modelling of photochemical smog. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1984**, 13, 315
- Blanco, M. B. y Teruel, M. A. Atmospheric photodegradation of ethyl vinyl ketone and vinyl propionate initiated by OH radicals. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 502, 159–162
- Bonn, B. y Moortgat, G. K. New particle formation during  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene oxidation by  $O_3$ , OH and  $NO_3$ , and the influence of water vapour: particle size distribution studies. *Atmos. Chem. Phys.* **2002**, 2, 183–196.
- Cavalli, F.; Barnes, I. y Becker, K. H. FTIR kinetic and product study of the OH radical and Cl-atom-initiated oxidation of dibasic esters. *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, 33, 431–439
- Chao, W.; Hsieh, J. T.; Chang, C. H. y Lin, J. Jr. M. Direct kinetic measurement of the reaction of the simplest Criegee intermediate with water vapor. *Science.* **2015**, 347, 6223, 751–754
- Doyle, M.; Sexton, K. G.; Jeffries, H.; Bridge, K. y Jaspers, I. Effects of 1,3-butadiene, isoprene, and their photochemical degradation products on human lung cells. *Environ. Health Persp.* **2004**, 112, 1488–1495
- Drozd, G.T. y Donahue, N.M. Pressure dependence of stabilized Criegee intermediate formation from a sequence of alkenes. *J. Phys. Chem. A.* **2011**, 115, 4381–4387
- Faloona, I.; Tan, D.; Brune, W.; Hurst, J.; Barket, D.; Couch, T.L.; Shepson, P.; Apel, E.; Riemer, D.; Thornberry, T.; Carroll, M.A.; Sillman, S.; Keeler, G. J.; Sagady, J.; Hooper, D. y Paterson, K. Nighttime observations of anomalously high levels of hydroxyl radicals above a deciduous forest canopy. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2001**, 106, 24315–24333
- Finlayson-Pitts, B. J. Chlorine atoms as a potencial tropospheric oxidant in the marine boundary layer. *Res. Chem. Intermediat.* **1993**, 19, 3, 235–249
- Finlayson-Pitts, B. J.; Ezell, M. J. y Pitts Jr., J. N. Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous  $N_2O_5$  and  $ClONO_2$ . *Nature.* **1989**, 337, 19, 241–244
- Finlayson-Pitts, B. J. y Pitts, J. N. Jr. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere.* Academic Press, San Diego, California, **2000**.
- Garib, A.; Timerghazin, Q. K. y Ariya, P. A. Chlorine atom initiated reactions of selected tropospheric halocarbons-kinetic and product studies. *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 12, 1686–1695
- Guenther, A.; Hewitt, C. N.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Klinger, L.; Lerdau, M.; McKay, W. A.; Pierce, T.; Scholes, B.; Steinbrecher, R.; Tallamraju, R.; Taylor, J. y Zimmerman, P. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* **1995**, 100, D5, 8873–8892

- Guenther, A. B.; Jiang, X.; Heald, C. L.; Sakulyanontvittaya, T.; Duhl, T.; Emmons, L. K.; y Wang, X. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geosci. Model Dev.* **2012**, 5, 1471–1492
- Haapanala, S.; Rinne, J.; Hakola, H.; Hellén, H.; Laakso, L.; Lihavainen, H.; Janson, R.; O'Dowd, C. y Kulmala, M. Boundary layer concentrations and landscape scale emissions of volatile organic compounds in early spring. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, 7, 1869–1878
- Hakala, J. P. y Donahue, N. M. Pressure-dependent Criegee intermediate stabilization from alkene ozonolysis. *J. Phys. Chem.* **2016**, 120, 14, 2173–2178
- Hein, R.; Crutzen, P. J. y Heimann, M. An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Glob. Biogeochem. Cyc.* **1997**, 11, 1, 43–76
- Helas, G.; Bingemer, H. G. y Andreae, M. O. Organic acids over equatorial Africa: results from DECAFE 88. *J. Geophys. Res.* **1992**, 97, 6187–6193
- Holton, J. R.; Curry, J. A. y Pyle, J. A. *Encyclopedia of atmospheric sciences*. Elsevier. **2003**, 1-6. 2438–2446
- Jacob, D. J. The chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic and peroxymonosulfate. *J. Geophys. Res.* **1986**, 91, 9807–9826
- Jaegle, L.; Jacob, D. J.; Brune, W. H.; Tan, D.; Faloona, I.; Weinheimer, A. J.; Ridley, B. A.; Campos, T. L. y Sachse, G. W. Sources of HOx and production of ozone in the upper troposphere over the United States. *Geophys. Res. Lett.* **1998**, 25, 1705–1708
- Liu, L.; D' Ambro, E. L.; Lee, B. H.; Lopez-Hilfiker, F. D.; Zaveri, R. A.; Rivera-Rios, J. C.; Keutsch, F. N.; Iyer, S.; Kurten, T.; Zhang, Z.; Gold, A.; Surratt, J. D; Shilling, J. E. y Thornton, J. A. Efficient isoprene secondary organic aerosol formation from a non-IEPOX pathway. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, 50, 9872–9880
- Logan, J. A. Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.* **1985**, 90, D6, 10463–10482
- Kesselmeier, J. y Staudt, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *J. Atmos. Chem.* **1999**, 33, 23–88
- Kramp, F. y Paulson, S. E. The gas phase reaction of ozone with 1,3-butadiene: formation yields of some toxic products. *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 35–43
- Kroll, J. H.; Clarke, J. S.; Donahue, N. M.; Anderson, J. G. y Demerjian, K. L. Mechanism of HOx formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 1. Direct, pressure-dependent measurements of prompt OH yields. *J. Phys. Chem. A.* **2001**, 105, 1554–1560

- McGillen, M. R.; Carey, T. J.; Archibald, A. T.; Wenger, J. C.; Shallcross, D. E.; Percival, C. J. Structure-activity relationship (SAR) for the gas-phase ozonolysis of aliphatic alkenes and dialkenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1757–1768
- Monson, R. Volatile organic compound emissions from terrestrial ecosystems: a primary biological control over atmospheric chemistry. *Israel J. Chem.* **2002**, 42, 1, 29–42
- Novelli, A.; Hens, K.; Tatum Ernst, C.; Martínez, M.; Nölscher, A. C.; Sinha, V.; Paasonen, P.; Petäjä, T.; Sipilä, M.; Elste, T.; Plass Dülmer, C.; Philips, G. J.; Kubistin, D.; Williams, J.; Vereecken, L.; Lelieveld, J. y Harder, H. Identifying Criegee intermediates as potential oxidants in the troposphere. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2016**. doi:10.5194/acp-2016-919, 2016
- Papadimitriou, V. C.; Papanastasiou, D. K.; Stefanopoulos, V. G.; Zaras, A. M.; Lazarou, Y. G. y Papagiannakopoulos, P. Kinetic study of the reactions of Cl atoms with  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , and  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . *J. Phys. Chem. A.* **2007**, 111, 45, 11608–11617
- Papagni, C.; Arey, J. y Atkinson, R. Rate constants for the gas-phase reactions of a series of C3-C6 aldehydes with OH and  $\text{NO}_3$  radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, 32, 79–84
- Pierre, S.; Alessandro, A.; Alessandra y Elena, P. Projected global tropospheric ozone impacts on vegetation under different emission and climate scenarios. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2017**, 1–34
- Pimentel, A. S.; Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Sulbaek Andersen, M. P.; Marshall, P. y Dibble, T. S. Atmospheric chemistry of isopropyl formate and tert-butyl formate. *Int. J. Chem. Kinet.* **2010**, 42, 479–498
- Romanias, M. N.; Stefanopoulos, V. G.; Papanastasiou, D. K.; Papadimitriou, V. C. y Papagiannakopoulos, P. Temperature-dependent rate coefficients and mechanism for the gas-phase reaction of chlorine atoms with acetone. *Int. J. Chem. Kinet.* **2010**, 42, 724–734
- Olsson, B. E. R.; Hallquist, M.; Ljungström, E. y Davidsson, J. A kinetic study of chlorine radical reactions with ketones by laser photolysis technique. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29: 195–201
- Thornton, J. A.; Kercher, J. P.; Riedel, T. P.; Wagner, N. L.; Cozic, J.; Holloway, J. S.; Dubé, W. P.; Wolfe, G. M.; Quinn, P. K.; Middlebrook, A. M.; Alexander, B. y Brown, S. S. A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. *Nature.* **2010**, 464, 271–274
- Schulze, B. C.; Wallace, H. W.; Flynn, J. H.; Lefer, B. L.; Erickson, M. H.; Jobson, B. T.; Dusanter, S.; Griffith, S. M.; Hansen, R. F.; Stevens, P. S.; VanReken, T. y Griffin, R. J. Differences in BVOC oxidation and SOA formation above and below the forest canopy. *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, 17, 1805–1828

- Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Wiley. **1998**, 1326
- Shu, Y. y Atkinson, R. Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. *J. Geophys. Res.* **1995**, 100, D4, 7275–7281
- Sillman, S. y He, D. Some theoretical results concerning  $O_3$ - $NO_x$ -VOC chemistry and  $NO_x$ -VOC indicators. *J. Geophys. Res.* **2002**, 107, D22, 4659
- Simon, V.; Dumergues, L.; Ponche, J. L. and Torres, L. The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France. Application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France). *Science of the Total Environment*. **2006**, 372, 164–182
- Smith, M. C.; Chao, W.; Kumar, M.; Francisco, J. S.; Takahashi, K. y Lin, J. Jr. M. Temperature-dependent rate coefficients for the reaction of  $CH_2OO$  with hydrogen sulfide. *J. Phys. Chem. A*. **2017**, 121, 5, 938–945
- Spicer, C. W.; Chapman, E. G.; Finlayson-Pitts, B. J.; Plastringe, R. A.; Hubbe, J. M.; Fast, J. D. y Berkowitz, C. M. Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature*. **1998**, 394, 353–356
- Steinbrecher, R.; Smiatek, G.; Köble, R.; Seuffer, G.; Theloke, J.; Hauff, K.; Ciccioli, P.; Vautard, R. y Curci, G. Intra-and-inter-annual variability of VOC emissions from natural and semi-natural vegetation in Europe and neighbouring countries. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 7, 1380–1391
- Tobias, H. J. y Ziemann, P. J. Kinetics of the gas-phase reactions of alcohols, aldehydes, carboxylic acids, and water with the C13 stabilized Criegee intermediate formed from ozonolysis of 1-tetradecene. *J. Phys. Chem. A*. **2001**, 105, 6129–6133
- Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Dill, M. y Kaiser, E. W. Kinetics and mechanisms of the reactions of chlorine atoms with ethane, propane, and *n*-butane. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29, 43–55
- Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Kegley-Owen, C. S.; Wallington, T. J. y Hurley, M. D. Rate coefficients for the reactions of chlorine atoms with methanol and acetaldehyde. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, 31, 776–784
- Welz, O.; Savee, J. D.; Osborn, D. L.; Vasu, S.; Percival, C. J.; Shallcross, D. E.; Taatjes, C. A.; Reaction of  $CH_2I$  with  $O_2$  forms Criegee intermediate: direct measurements of  $CH_2OO$  kinetics. *Science*, **2012**, 335, 204–207
- Wingenter, O.W.; Kubo, M.K.; Blake, N.J.; Smith, T.W.; Blake, D.R. y Rowland, F.S. Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights. *J. Geophys. Res.* **1996**, 101, 4331–4340



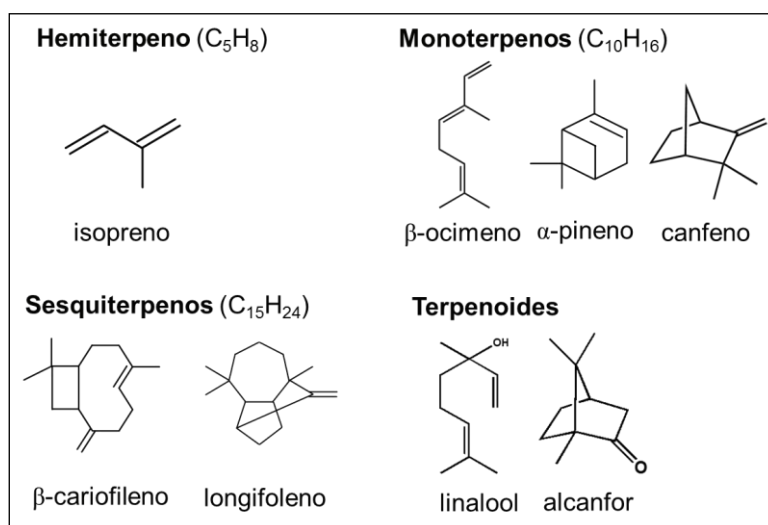
## **CAPÍTULO 2**

# **Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) de origen biogénico**

## 2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs) de origen biogénico

Las plantas emiten diversos tipos de compuestos orgánicos volátiles (COVs), los cuales presentan variadas estructuras químicas como hidrocarburos, compuestos oxigenados, nitrogenados y azufrados (Kesselmeier y colab., 1996; Knudsen y colab., 2006; Moukhtar y colab., 2006; Delory y colab., 2016).

De los compuestos de origen biogénico, los terpenos son los que poseen mayor tasa de emisión por la vegetación en general. Estos compuestos son hidrocarburos considerados derivados de la serie 2-metil-1,3-butadieno (isopreno,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ) y se clasifican, según la unidad repetitiva del isopreno en: hemiterpenos ( $\text{C}_5\text{H}_8$ ), monoterpenos ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ), sesquiterpenos ( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ ), diterpenos ( $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ ), sesterpenos ( $\text{C}_{25}\text{H}_{40}$ ), triterpenos ( $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$ ) y tetraterpenos ( $\text{C}_{40}\text{H}_{64}$ ). Además, existen otros compuestos que presentan la unidad repetitiva del isopreno, los terpenoides, que a diferencia de los terpenos poseen en su estructura uno o más átomos de oxígeno. En la Figura 2.1 se muestran las estructuras de algunos terpenos y terpenoides.



**Figura 2.1.** Estructuras de algunos terpenos y terpenoides

El terpeno con mayor tasa de emisión por la vegetación es el isopreno o 2-metil-1,3-butadieno, un hemiterpeno muy volátil (Guenther y colab., 1995; Sharkey y Yeh, 2001). Luego del isopreno, los monoterpenos son los compuestos de mayor emisión (Arneeth y colab., 2008; Haapanala y colab., 2012). Los monoterpenos pueden tener estructuras acíclicas, mono- o poli-cíclicas y pueden presentar uno o más enlaces múltiples. Generalmente, los monoterpenos presentan fuerte aroma, son poco solubles en agua, y se los puede encontrar tanto en plantas como en animales y microorganismos

(Rosecke y colab., 2000; Saritas y colab., 2001; Fernando y colab., 2005; Dudareva y colab., 2006). Los sesquiterpenos son emitidos en menor medida que los monoterpenos (Duhl y colab., 2008), mientras que la emisión de los terpenos superiores es irrelevante a nivel atmosférico debido a la baja volatilidad de los mismos (Loughrin y colab., 1990; Haapanala y colab., 2012).

Respecto a los demás compuestos de origen biogénico, cabe mencionar dentro del grupo de hidrocarburos al etileno. En tanto que, entre los compuestos oxigenados emitidos por las plantas se pueden encontrar alcoholes, ésteres, aldehídos, cetonas y algunos ácidos carboxílicos. Además, son emitidos algunos compuestos nitrogenados como aminas y compuestos azufrados como sulfuros (Gaspar y colab., 1996; von Helversen y colab., 2000; Cheong y Choi, 2003; Dudareva y colab., 2006).

A continuación, se describirán brevemente las vías de biosíntesis de los terpenos y de algunos compuestos oxigenados, seguidamente se presentarán las funciones de estos COVs en las plantas y cuáles son los principales factores que inducen la emisión de los mismos.

## **2.1. Biosíntesis de los COVs**

### **2.1.1. Biosíntesis de terpenos**

La producción de terpenos en las plantas se lleva a cabo dentro de los compartimientos intracelulares de las mismas. La biosíntesis de estos compuestos procede de un precursor común, el isopentenil pirofosfato (IPP, del inglés *isopentenyl pyrophosphate*). Este precursor puede transformarse reversiblemente en su isómero dimetilalil pirofosfato (DMAPP, del inglés *dimethylallyl pyrophosphate*), el cual a través de la enzima isopreno sintasa deriva en la formación de isopreno. Al agregarse otra unidad de IPP al DMAPP se forma el geranil pirofosfato (GPP, del inglés *geranyl pyrophosphate*). Estas polimerizaciones del IPP con DMAPP a través de las condensaciones cabeza-cola están catalizadas por las enzimas prenil-transferasas. El GPP posteriormente puede formar diversos tipos de monoterpenos. Subsiguientes condensaciones del IPP llevarán a la formación de farnesil pirofosfato (FPP, del inglés *farnesyl pyrophosphate*) y geranil geranil pirofosfato (GGPP, del inglés *geranylgeranyl pyrophosphate*) produciéndose así diversos tipos de sesquiterpenos y diterpenos, respectivamente. La diversidad de los terpenos formados depende de las actividades de las enzimas terpeno sintasa de la planta.

La síntesis del IPP puede llevarse a cabo a través de dos vías: la vía del ácido mevalónico o la vía independiente del ácido mevalónico también conocida como la vía deoxixilulosa fosfato (DXP, del inglés *deoxyxylulose phosphate*) (Battaile y Loomis, 1961; Chappell, 1995; Lichtenthaler y colab., 1997; Rohmer, 1999; Kesselmeier y Staudt, 1999; Dewick, 2002; Cheng y colab., 2007). En las plantas superiores la biosíntesis del IPP se genera a través de las dos vías mencionadas previamente (Kesselmeier y Staudt, 1999; Cheng y colab., 2007). A continuación, se describirán brevemente estas dos vías de síntesis. En la Figura 2.2 se muestra un esquema general de las mismas.

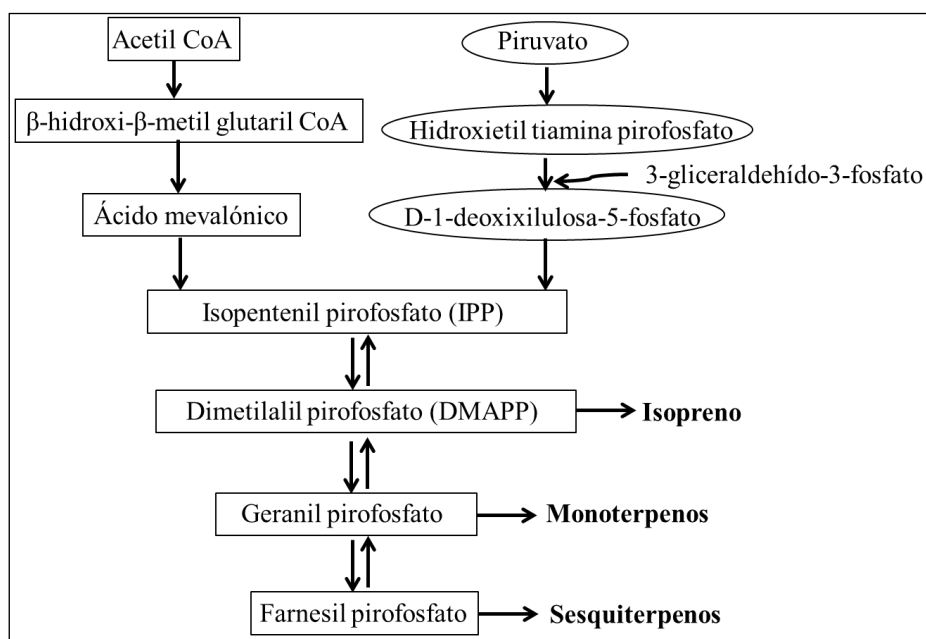
La vía del ácido mevalónico implica que tres unidades acetil coenzima A (CoA) condensan para generar  $\beta$ -hidroxi- $\beta$ -metilglutaril coenzima A (HMG-CoA) a través de la actividad de la enzima HMG-CoA sintasa. La HMG-CoA es transformada a ácido mevalónico a través de la acción enzimática de la HMG-CoA reductasa (HMGR). Posteriormente, el ácido mevalónico es fosforilado mediante la acción enzimática de las quinasas, y luego a través de la enzima mevalonato-5-difosfato descarboxilasa ocurre la descarboxilación que lleva a la formación del IPP, seguidamente una reacción de reordenamiento catalizada por la enzima IPP isomerasa transforma al IPP en DMAPP cuya polimerización puede formar distintos terpenos dependiendo de las actividades de las enzimas terpenos sintasas/ciclasas (Chappell, 1995; Dewick, 2002; Cheng y colab., 2007).

Por otra parte, la biosíntesis del IPP a través de la vía independiente del ácido mevalónico se inicia con una reacción de condensación entre el piruvato con tiamina difosfato, seguido de la condensación con gliceraldehído-3-fosfato para formar D-1-deoxixilulosa-5-fosfato (DXP), mediante la catálisis de la enzima 1-deoxixilulosa-5-fosfato sintasa (DXP sintasa). Posteriormente, la DXP sufre varias reacciones enzimáticas hasta la generación del IPP (Rohmer, 1999; Dewick, 2002; Cheng y colab., 2007).

Ambas vías, en ciertos pasos de reacción requieren energía del trifosfato de adenosina (ATP) y también energía reductora de la nicotinamida adenina dinucleótido fosforilado y desfosforilado (NADPH, NADH), además, del sustrato de carbono como acetato, piruvato o el gliceraldehído-3-fosfato (Kesselmeier y Staudt, 1999).

Las enzimas de la vía del ácido mevalónico están localizadas en el citosol, mientras que, las enzimas de la vía independiente del ácido mevalónico se encuentran

en los plastidios, ejemplo, cloroplastos. Por lo tanto, la vía del ácido mevalónico genera metabolitos citosólicos como triterpenos, esteroides y sesquiterpenos. Mientras que, la vía independiente del ácido mevalónico forma monoterpenos, diterpenos, algunos sesquiterpenos y tetraterpenos. Sin embargo, debe considerarse que existen interacciones entre estas dos vías de biosíntesis a través de transferencias entre los plastidios y el citosol, y viceversa (Dewick, 2002).



**Figura 2.2.** Esquema general de la síntesis de terpenos en plantas, la vía del ácido mevalónico (parte superior izquierda) y la vía independiente del ácido mevalónico (parte superior derecha) (Adaptado de Kesselmeier y Staudt, 1999).

### 2.1.2. Biosíntesis de compuestos orgánicos no terpénicos.

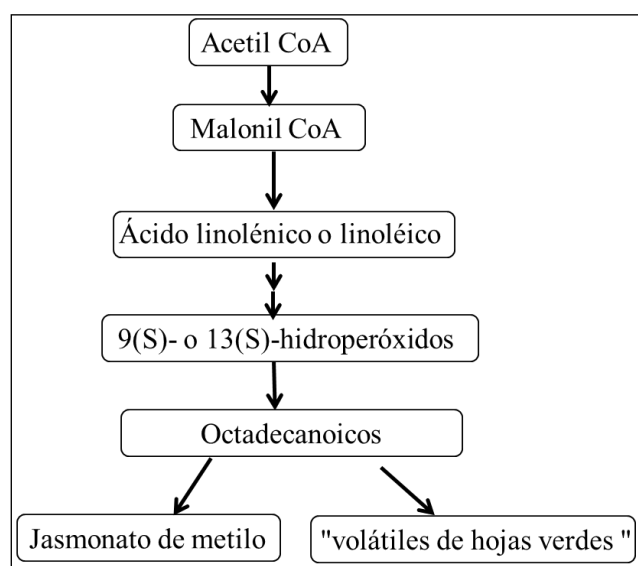
Varios compuestos de origen biogénico son generados a partir de los ácidos grasos saturados e insaturados. Los compuestos volátiles originados a partir de estos ácidos grasos son alcoholes lineales, aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres y lactonas. Estos compuestos son formados básicamente mediante las siguientes tres vías de reacción: la vía lipoxigenasa, la vía de la  $\alpha$ -oxidación y la vía de la  $\beta$ -oxidación. Como ejemplo de los compuestos derivados de ácidos grasos, se pueden mencionar: jasmonato de metilo, 2-(*E*)-hexenol, acetato de 3-(*Z*)-hexenilo, 2-(*E*),6-(*Z*)-nonadienol, etc. (Pichersky y colab., 2006; Schwab y colab., 2008; Kreuzwieser y colab., 1999). Otros tipos de compuestos volátiles de origen biogénico son generados a partir de aminoácidos, principalmente ramificados. Así, un grupo importante de compuestos originados a partir de aminoácidos son los compuestos bencenoides y fenilpropanoides (Tzin y Galili,

2010; Vogt, 2010; Dudareva y colab., 2013). Estos compuestos son formados a partir de distintas reacciones enzimáticas que transforman el aminoácido fenilalanina a los compuestos como por ejemplo, metilbenzoato, eugenol, metileugenol, etc.

A continuación, sólo se describirán brevemente las vías de biosíntesis que poseen como precursores a los ácidos grasos.

#### 2.1.2.1. Vía de lipoxigenasa

La degradación de los ácidos grasos insaturados C<sub>18</sub> (ácidos linoleico y linolénico) forman diversos tipos de compuestos oxigenados, como el jasmonato de metilo o la familia de compuestos llamados "compuestos volátiles de hojas verdes" que incluyen isómeros del hexenal, hexenol y ésteres de hexenilo. La vía de lipoxigenasa (LOX) implica oxigenaciones estereo-específicas de los ácidos grasos para formar intermediarios 9-hidroperóxidos y 13-hidroperóxidos (Figura 2.3). La formación del ácido jasmónico parte del intermediario 13-hidroperóxido, el cual a través de la enzima carboxil metil-transferasa se transforma en jasmonato de metilo. Además, ambos intermediarios pueden convertirse en aldehídos (C6 y C9) mediante la catálisis de la enzima hidroperóxido liasa. Estos aldehídos pueden reducirse mediante la acción de la enzima alcohol deshidrogenasa a alcoholes y seguidamente, a través de la acción enzimática de las acil transferasas pueden transformarse en ésteres. Los 2-alquenes (aldehídos insaturados) generados a través de esta vía pueden reducirse a aldehídos saturados mediante la catálisis de la enzima 2-alquenal reductasa. (Pichersky y colab., 2006; Schwab y colab., 2008; Dudareva y colab., 2013).



**Figura 2.3.** Vía de lipoxigenasa (LOX) (Adaptado de Dudareva y colab., 2013)

#### **2.1.2.2. Las vías $\alpha$ -oxidación y $\beta$ -oxidación**

La oxidación de los ácidos grasos de cadena larga ( $C_{12}$ - $C_{18}$ ) se inicia a través de la catálisis de las enzimas  $\alpha$ -dioxigenasas en una función dual con las peroxidasas para formar los intermediarios inestables ácidos grasos-2-hidroperoxilo. Estos intermediarios luego se descarboxilan formando aldehídos de cadena corta (Saffert y colab., 2000; Hamberg y colab., 2002; Meisner y colab., 2009). Por otra parte, los ácidos grasos libres son el sustrato para la  $\beta$ -oxidación, reacción que se lleva a cabo en peroxisomas especializados. Estos ácidos grasos libres deben ser activados para que ocurra la degradación de los mismos, esta activación a acil-CoA tioésteres es catalizada por enzimas acil-CoA sintasas.

La  $\beta$ -oxidación consiste en la sucesiva remoción de unidades  $C_2$  (acetil CoA) del ácido graso precursor. Así, a través de ciclos consecutivos de  $\beta$ -oxidación y mediante catálisis de la enzima hidrolasa se forman ácidos carboxílicos de cadena corta y media. También, los aldehídos de cadena corta y media son formados por reducciones enzimáticas del ácido graso acil-CoA. Por otra parte, los diversos tipos de ésteres se forman mediante la acil-CoA, mientras que, los alcoholes son sintetizados mediante la enzima alcohol acil transferasa (Fulda y colab., 2002; Goepfert y Poirier, 2007; Schwab y colab., 2008).

### **2.2. Funciones de los COVs en las plantas**

Los COVs presentan diversos roles en el ciclo de vida de las plantas, éstos permiten a las mismas poseer mecanismos de interacciones complejas con el ambiente que las rodea. Estos roles incluyen desde hormonas para regular el crecimiento hasta mecanismos de defensa ante enfermedades o herbivorismo. A continuación, se mencionarán algunas de las funciones de los COVs y en la Figura 2.4 se muestra un esquema de dichas interacciones.

#### **2.2.1. COVs como atrayentes de polinizadores**

Todas las partes de las plantas pueden emitir COVs, siendo principalmente las flores las que los emiten en mayor cantidad (Muhlemann y colab., 2014). Las flores emiten mezclas de COVs como alquenos, terpenos, ésteres, alcoholes, cetonas, compuestos aromáticos, nitrogenados y azufrados. Estas emisiones tienen el objetivo de atraer animales para que realicen la polinización, los cuales incluyen a una gran

variedad de insectos, aves y mamífero como murciélagos (von Helversen y colab., 2000; Knudsen y colab., 2004; Muhlemann y colab., 2014). Las emisiones de las mezclas de COVs por parte de las flores son específicas para ciertas especies de polinizadores, por lo tanto, estos perfiles de emisión indican qué tipo de polinizadores atraen estas plantas (Flamini y colab., 2007).

Las emisiones de los COVs por parte de las plantas para atraer a los polinizadores poseen patrones diurnos y/o nocturnos, además, de la apariencia como ser más vistosas (varias formas y colores) en aquellas que presentan un perfil de emisión preferentemente diurno, en tanto que, las flores con perfil de emisión nocturno en general carecen de colores brillantes. Las flores que son polinizadas por abejas, polillas y moscas principalmente emiten compuestos aromáticos o alifáticos, terpenos y ésteres, que en general producen olores agradables. En tanto que comúnmente, las flores nocturnas emiten compuestos con olores desagradables que incluyen compuestos nitrogenados como aminas y compuestos azufrados. Por ejemplo, los murciélagos son atraídos por ciertas flores que emiten compuestos azufrados como disulfuro de dimetilo (Knudsen y Tollsten, 1995; von Helversen y colab., 2000).

### **2.2.2. Desarrollo y crecimiento de la planta**

Las plantas, para su desarrollo y crecimiento, poseen distintos compuestos que actúan como hormonas. Éstos son generados para permitir el correcto funcionamiento de procesos vitales. A continuación, se mencionarán algunas fitohormonas y sus roles en la planta.

El etileno, es un hidrocarburo que influye en el crecimiento y desarrollo de la planta, germinación de semillas, maduración de los frutos y senectud de la planta (Reid, 1995; Gaspar y colab., 1996; Bleecker y Kende, 2000). Por otra parte, las plantas poseen las fitohormonas salicilatos, que incluyen al ácido salicílico y sus derivados. Estos compuestos inducen la producción de flores, regulan el aumento de temperatura de la planta debido a la floración, actúan como sistema de señalización para inducir resistencia ante enfermedades. También, el ácido salicílico puede presentar un efecto alelopático (efecto por el cual un organismo segrega compuestos bioquímicos que afectan la vida y desarrollo de otro organismo, esta influencia puede ser positiva o negativa) (Gaspar y colab., 1996; Vlot y colab., 2009). Otro grupo de fitohormonas están constituidas por la familia de los jasmonatos, donde muchas plantas contienen el



aceite esencial ácido jasmónico y principalmente, se ha detectado en las mismas el éster volátil jasmonato de metilo (Gaspar y colab., 1996). El jasmonato de metilo tiene la función de mediar diversos procesos durante el desarrollo de la planta y además, participa en mecanismos de defensa ante determinados factores de estrés que se presentan en la vegetación (Cheong y Choi, 2003).

### **2.2.3. Mecanismos de defensa**

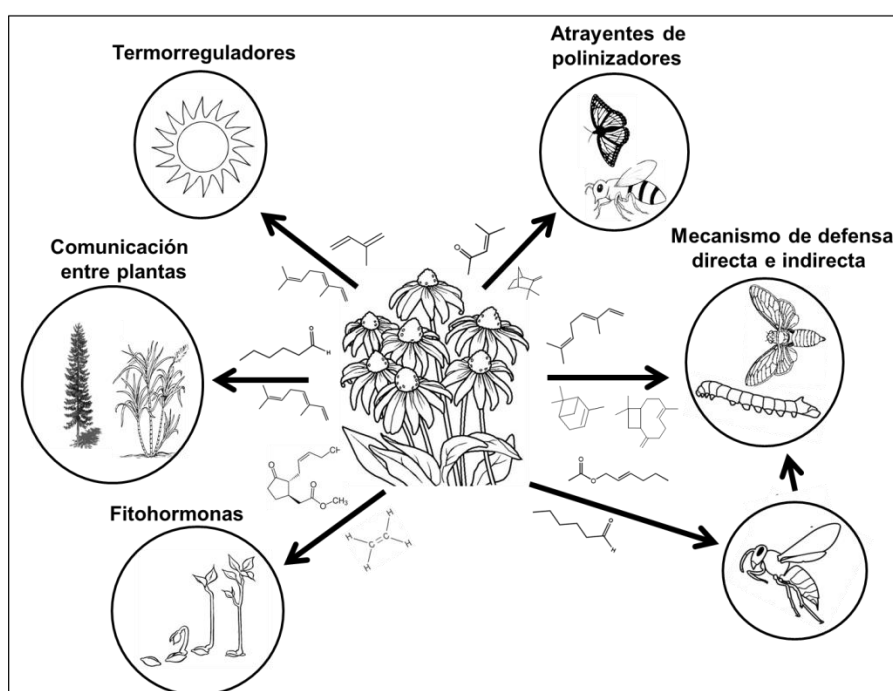
Las plantas poseen diversos mecanismos de defensa, de los cuales, en este trabajo se hará especial mención a la emisión de COVs utilizados como detractores de herbívoros o debido a algún daño en la estructura de la planta. Estos mecanismos de defensa pueden clasificarse de manera general en dos tipos: de defensa directa y de defensa indirecta.

El mecanismo de defensa directa se refiere a la emisión inmediata de un determinado COV o una mezcla de COVs debido a la presencia de herbívoros o parásitos que se posan en la planta o como respuesta a daños en la estructura de la misma (War y colab., 2012). Durante el día, ciertas plantas emiten principalmente monoterpenos, sesquiterpenos y algunos terpenoides para repeler a herbívoros. Por el contrario, en las emisiones nocturnas intervienen principalmente compuestos oxigenados como los hexenoles o ésteres de hexenilo. Por ejemplo, la especie *Nicotiana tabacum* emite durante el día  $\beta$ -ocimeno, (*E,E*)- $\alpha$ -farneseno,  $\beta$ -cariofileno, linalool, entre otros, mientras que, durante la noche emite (*Z*)-3-hexen-1-ol, butirato de (*Z*)-3-hexenilo, acetato de (*Z*)-3-hexenilo, etc. (De Moraes y colab., 2001; Ryan, 2001; Pichersky, 2004).

Por otra parte, el mecanismo de defensa indirecta es el que ocurre cuando los herbívoros dañan la planta o debido a la presencia de parásitos. La planta, entonces, emite diversos COVs, los cuales actúan como atrayentes de depredadores o parasitoides (Kessler y Baldwin, 2001). Un determinado perfil de emisión es específico para atraer a ciertos depredadores. La defensa indirecta debida a la atracción de depredadores es un mecanismo inmediato, ya que los depredadores eliminan al instante a los herbívoros. (Takabayashi y Dicke, 1996). En contraste, la defensa indirecta debida a la atracción de parasitoides no es un mecanismo inmediato, ya que éstos depositan sus huevos sobre o en el interior de los herbívoros, los cuales, recién al eclosionar se alimentarán del herbívoro hasta matarlo (Tumlinson y colab., 1993; Paré y Tumlinson, 1999).

## 2.2.4. Comunicación entre plantas

Los COVs emitidos por las plantas como mecanismo de defensa debido al ataque de herbívoros, también cumplen la función de comunicación con otras plantas, pudiendo ser éstas de la misma especie o no. Las plantas no dañadas al recibir las señales de COVs de sus vecinas dañadas incrementan su mecanismo de defensa ante un posible ataque de herbívoros (Dicke y colab., 2003). Estas señalizaciones no solo ocurren a nivel aéreo sino también a nivel subterráneo, es decir, que las raíces de las plantas son capaces de liberar exudados que permiten la comunicación con sus vecinas (Dicke y Dijkman, 2001; Delory y colab., 2016).



**Figura 2.4.** Algunas funciones de los COVs emitidos por las plantas

## 2.2.5. Acciones antioxidantes y termotolerancia

Ciertos COVs poseen la función de protección antioxidante en las plantas, por ejemplo, el mecanismo antioxidante se activa cuando la planta experimenta estrés oxidativo inducido por ozono (Loreto y colab., 2001, Loreto y Velikova, 2001). El estrés oxidativo genera la acumulación de especies reactivas del oxígeno como el oxígeno singlete y peróxido de hidrógeno. Una planta en estas condiciones tiende a reducir su capacidad fotosintética y se incrementa la peroxidación lipídica de la membrana vegetal. Así, estudios en los cuales se inhibieron la producción de isopreno y monoterpenos en plantas emisoras de estos terpenos han demostrado el incremento del estrés oxidativo en las mismas (Loreto y colab., 2001, 2004). Otra de las funciones de

los COVs en las plantas es la de protección ante un estrés térmico. El isopreno, ciertos monoterpenos e incluso algunos sesquiterpenos, han demostrado que poseen la capacidad para regular la temperatura de las hojas cuando la planta se encuentra ante un estrés causado por la elevada temperatura del ambiente (Sharkey y Yeh, 2001; Vickers y colab., 2009; Holopainen y Gershenzon, 2010).

### **2.3. Factores ambientales que inducen la emisión de los COVs de origen biogénico**

En la sección anterior fueron presentadas las funciones de los COVs, donde la producción de estos compuestos es contralada por procesos fisiológicos, es decir, COVs que presentan una función definida en el crecimiento, desarrollo y/o protección de las plantas. Sin embargo, también existen factores fisicoquímicos que controlan la emisión de ciertos COVs como la volatilidad, solubilidad y difusividad, por lo que no todos los COVs emitidos por las plantas tienen un rol definido ya que su emisión es inevitable (Niinemets y colab., 2004). De esta manera, Peñuelas y Llusà (2004) han propuesto que las emisiones de los COVs son el resultado de procesos evolutivos, que a través de la selección natural se han aprovechado las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos en beneficio de la planta, así las plantas emiten ciertos COVs de manera continua (los cuales dependerán del tipo de especie vegetal), mientras que otros son sintetizados como respuesta a un determinado estrés. En esta sección se mencionarán los factores ambientales que inducen las emisiones de COVs. Estos factores pueden producir en la planta dos tipos de estrés, el estrés biótico y abiótico, respectivamente.

El estrés biótico consiste en el ataque de herbívoros, hongos y/o bacterias, en estas condiciones las plantas aumentan las emisiones de algunos o de todos los COVs de emisión continua o bien los sintetiza como respuesta al estrés experimentado. Estos compuestos en general son monoterpenos y los llamados compuestos de hojas verdes que incluyen a ciertos aldehídos, alcoholes y ésteres (Niinemets y colab., 2013) donde estos COVs actúan como medida disuasoria contra herbívoros, como atrayentes de depredadores o parasitoides de los herbívoros o debido al daño en alguna parte de la planta, principalmente las hojas.

Por otra parte, el estrés abiótico es generado debido a cambios en el ambiente que rodea a la planta. Algunas de estas condiciones de estrés son: sequías, alta salinidad,

temperaturas extremas, hipoxia, deficiencia de nutrientes, toxicidad debido a metales, aumento de la intensidad de la luz solar y ozono, entre otros.

Se ha demostrado que la exposición de la planta a temperaturas extremas incrementa las emisiones de isopreno, algunos monoterpenos e incluso sesquiterpenos, por lo que estos compuestos actúan como termorreguladores en las plantas (Sharkey y Yeh, 2001; Vickers y colab., 2009; Holopainen y Gershenzon, 2010). La variación de la intensidad de la luz solar también aumenta las emisiones de isopreno (Sharkey y Loreto, 1993). Además, el isopreno y los monoterpenos son protectores de la planta ante el estrés oxidativo (Loreto y colab., 2001, 2004). Por otra parte, ante condiciones de sequías se han demostrado que las emisiones de isopreno y monoterpenos disminuyen (Lavoit y colab., 2009) y que en el caso del isopreno una vez cesada esta condición de estrés se incrementa nuevamente su emisión, aunque deja de ser dependiente de la temperatura, lo cual implica una disminución en la termo-tolerancia de la planta debido a que una condición de sequía siempre está asociada a altas temperaturas (Fortunati y colab., 2008). Finalmente, debe considerarse que en la naturaleza las plantas están expuestas a múltiples factores de estrés simultáneamente, por lo tanto, las distintas interacciones entre estos factores inducen en la planta una variabilidad cualitativa, cuantitativa, espacial y temporal en las emisiones de los COVs.

## 2.4. Bibliografía

- Arnth, A.; Monson, R. K.; Schurgers, G.; Niinemets, Ü. y Palmer, P. I. Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes). *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, 8, 4605–462
- Battaile, J. y Loomis, W. D. Biosynthesis of terpenes II. The site and sequence of terpene formation in peppermint. *Biochim. Biophys. Acta.* **1961**, 51, 545-552
- Bleecker, A. B.; Kende, H. Ethylene: a gaseous signal molecule in plants. *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.* **2000**, 16, 1-18
- Chappell, J. Biochemistry and molecular biology of the isoprenoid biosynthetic pathway in plants. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1995**, 46, 521-547
- Cheng, A. X.; Lou, Y. G.; Mao, Y. B.; Lu, S.; Wang, L. L. y Chen, X. Y. Plant Terpenoids: Biosynthesis and Ecological Functions. *J. Integr. Plant Biol.* **2007**, 49, 2, 179–186
- Cheong, J-J. y Choi, D. Y. Methyl jasmonate as a vital substance in plants. *Trends Genet.* **2003**, 19, 7, 409–413

- Delory, B. M.; Delaplace, P.; du Jardin, P.; Fauconnier, M.L. Barley (*Hordeum distichon* L.) roots synthesise volatile aldehydes with a strong age-dependent pattern and release (E)-non-2-enal and (E,Z)-nona-2,6-dienal after mechanical injury. *Plant Physiol. Biochem.* **2016**, 104, 134–145
- De Moraes, C. M.; Mescher, M. C. y Tumlinson, J. H. Caterpillar-induced nocturnal plant volatiles repel nonspecific females. *Nature.* **2001**, 410, 577–58
- Dewick, P. M. The biosynthesis of C5–C25 terpenoid compounds. *Nat. Prod. Rep.* **2002**, 19, 181–222
- Dicke, M. y Dijkman, H. Within-plant circulation of systemic elicitor of induced defence and release from roots of elicitor that affects neighboring plants. *Biochem. Syst. Ecol.* **2001**, 29, 1075–1087
- Dicke, M.; Agrawal, A. A. y Bruin, J. Plants talk, but are they deaf? *Trends Plant Sci.* **2003**, 8, 403–405
- Dudareva, N.; Negre, F.; Nagegowda, D. A. y Orlova, I. Plant volatiles: recent advances and future perspectives. *CRC Crit. Rev. Plant Sci.* **2006**, 25, 5, 417–440
- Dudareva, N.; Klempien, A.; Muhlemann, J. K. y Kaplan, I. Biosynthesis, function and metabolic engineering of plant volatile organic compounds. *New Phytol.* **2013**, 198, 16–32
- Duhl, T. R.; Helming, D. y Guenther, A. Sesquiterpene emissions from vegetation: a review. *Biogeosciences.* **2008**, 5, 761–777
- Fernando, W. G. D.; Ramarathnam, R.; Krishnamoorthy, A. S. y Savchuk, S. C. Identification and use of potential bacterial organic antifungal volatiles in biocontrol. *Soil Biol. Biochem.* **2005**, 37, 955–964
- Flamini, G.; Tebano, M. y Pier, L. C. Volatiles emission patterns of different plant organs and pollen of Citrus limon. *Anal. Chim. Acta.* **2007**, 589, 120–124
- Fortunati, A.; Barta, C.; Brilli, F.; Centritto, M.; Zimmer, I.; Schnitzler, J.-P. y Loreto, F. Isoprene emission is not temperature-dependent during and after severe drought-stress: a physiological and biochemical analysis. *Plant J.* **2008**, 55, 687–697
- Fulda, M.; Shockey, J.; Werber, M.; Wolter, F. P. y Heinz, E. Two long-chain acyl-CoA synthetases from *Arabidopsis thaliana* involved in peroxisomal fatty acid  $\beta$ -oxidation. *Plant J.* **2002**, 32, 93–103
- Gaspar, T.; Kevers, C.; Penel, C.; Greppin, H.; Reid, D. M.; Thorpe, T. Plant hormones and plant growth regulators in plant tissue culture. *In Vitro Cell Dev. Biol. Plant.* **1996**, 32, 272–289
- Goepfert, S. y Poirier, Y.  $\beta$ -Oxidation in fatty acid degradation and beyond. *Curr. Opin. Plant Biol.* **2007**, 10, 245–251

Guenther, A.; Hewitt, C.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Klinger, L.; Lerdau, M.; McKay, W.; Pierce, T.; Scholes, R.; Steinbrecher, R.; Tallamraju, R.; Taylor, J.; Zimmerman, P. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* **1995**, 100, D5, 8873–8892

Haapanala, S.; Hakola, H.; Hellén, H.; Vestenius, M.; Levula, J. y Rinne, J. Is forest management a significant source of monoterpenes into the boreal atmosphere? *Biogeosciences*. **2012**, 9, 1291–1300

Holopainen, J. K. y Gershenzon, J. Multiple stress factors and the emission of plant VOCs. *Trends Plant Sci.* **2010**, 15, 3, 176–184

Kesselmeier, J. y Staudt, M. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *J. Atmos. Chem.* **1999**, 33, 23–88

Kesselmeier, J.; Schäfer, L.; Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Cecinato, A.; Frattoni, M.; Foster, P.; Jacob, V.; Denis, J.; Fugit, J.L.; Dutaur, L.; Torres, L. Emission of monoterpenes and isoprene from a Mediterranean oak species *Quercus ilex* L. measured within the BEMA (Biogenic Emissions in the Mediterranean Area) project. *Atmos. Environ.* **1996**, 30, 10–11, 1841–1850

Kessler, A.; Baldwin, I. T. Defensive function of herbivore-induced plant volatile emissions in nature. *Science*. **2001**, 16, 291, 2141–2144

Knudsen, J. T.; Eriksson, R.; Gershenzon, J. y Ståhl, B. Diversity and distribution of floral scent. *Bot. Rev.* **2006**, 72, 1, 1–120

Knudsen, J. T. y Tollsten, L. Floral scent in bat-pollinated plants: a case of convergent evolution. *Bot. J. Linn. Soc.* **1995**, 119, 45–57

Knudsen J.T., Tollsten L., Groth I., Bergstrom G. y Raguso R.A. Trends in floral scent chemistry in pollination syndromes: floral scent composition in hummingbird-pollinated taxa. *Bot. J. Linn. Soc.* **2004**, 146, 191–199

Kreuzwieser, J.; Schnitzler, J. P. y Steinbrecher, R. Biosynthesis of organic compounds emitted by plants. *Plant biol.* **1999**, 1, 149–159

Lavoir, A. V.; Staudt, M.; Schnitzler, J. P.; Landais, D.; Massol, F.; Rocheteau, A.; Rodriguez, R.; Zimmer, I. y Rambal, S. Drought reduced monoterpene emissions from *Quercus ilex* trees: results from a throughfall displacement experiment within a forest ecosystem. *Biogeosciences Discuss.* **2009**, 6, 863–893

Lichtenthaler, H. K.; Schwender, J.; Disch, A. y Rohmer, M. Biosynthesis of isoprenoids in higher plant chloroplasts proceeds via a mevalonate-independent pathway. *FEBS Letters*. **1997**, 400, 271–274

Loreto, F.; Mannozi, M.; Maris, C.; Nascetti, P.; Ferranti, F. y Pasqualini, S. Ozone quenching properties of isoprene and its antioxidant role in leaves. *Plant Physiol.* **2001**, 126, 993–1000

- Loreto, F., Pinelli, P., Manes, F., y Kollist, H. Impact of ozone on monoterpene emissions and evidence for an isoprene-like antioxidant action of monoterpenes emitted by *Quercus ilex* leaves. *Tree Physiol.* **2004**, 24, 361–367
- Loreto, F. y Velikova, V. Isoprene produced by leaves protects the photosynthetic apparatus against ozone damage, quenches ozone products, and reduces lipid peroxidation of cellular membranes. *Plant Physiol.* **2001**, 127, 1781–1787
- Loughrin, J. H.; Hamilton-Kemp, T. R.; Andersen, R. A. y Hildebrand, D. F. Head-space compounds from flowers of *Nicotiana tabacum* and related species. *J. Agric. Food Chem.* **1990**, 38, 455–460
- Moukhtar, S.; Couret, C.; Rouil, L. y Simon, V. Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) emissions from *Abies alba* in a French forest. *Sci. Total Environ.* **2006**, 354, 232–245
- Muhlemann, J. K., Klempien, A. y Dudareva, N. Floral volatiles: from biosynthesis to function. *Plant Cell Environ.* **2014**, 37, 1936–1949
- Niinemets, Ü.; Kännaste, A. y Copolovici, L. Quantitative patterns between plant volatile emissions induced by biotic stresses and the degree of damage. *Front. Plant Sci.* **2013**, 4, 1–15.
- Niinemets, U.; Loreto, F. y Reichstein, M. Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions. *Trends Plant Sci.* **2004**, 9, 4, 180–186
- Paré, P. W.; Tumlinson, J. H. Plant volatiles as a defense against Insect Herbivores. *Plant Physiol.* **1999**, 121, 325–331
- Peñuelas, J. y Llusà, J. Plant VOC emissions: making use of the unavoidable. *Trends Ecol. Evol.* **2004**, 19, 8, 402–404
- Pichersky, E. Plant scents. *Am. Sci.* **2004**, 92, 514–521
- Pichersky, E.; Noel, J. P. y Dudareva, N. Biosynthesis of plant volatiles: nature's diversity and ingenuity. *Science.* **2006**, 311, 808–811
- Reid, M. S. *Ethylene in Plant Growth, Development, and Senescence. Plant Hormones: Physiology, Biochemistry and Molecular Biology.* Springer Netherlands. **1995**, 486–508
- Rohmer, M. The discovery of a mevalonate-independent pathway for isoprenoid biosynthesis in bacteria, algae and higher plants. *Nat. Prod. Rep.* **1999**, 16, 565–574
- Rosecke, J.; Pietsch, M. y König, W. A. Volatile constituents of wood-rotting basidiomycetes. *Phytochemistry.* **2000**, 54, 747–750
- Ryan, C. A. Night moves of pregnant moths. *Nature.* **2001**, 410, 530–531

- Saritas, Y.; Sonwa, M. M.; Iznaguen, H.; König, W. A.; Muhle, H. y Mues, R. Volatile constituents in mosses (Musci). *Phytochemistry*. **2001**, 57, 443–457
- Schwab, W.; Davidovich-Rikanati, R. y Lewinsohn, E. Biosynthesis of plant-derived flavor compounds. *Plant J.* **2008**, 54, 712–732
- Sharkey, T. D., Chen, X.Y. y Yeh, S. Isoprene increases thermotolerance of fosmidomycin-fed leaves. *Plant Physiol.* **2001**, 125, 2001–2006
- Sharkey, T.D. y Loreto, F. Water stress, temperature, and light effects on the capacity for isoprene emission and photosynthesis of kudzu leaves. *Oecologia*. **1993**, 95, 3, 328–333
- Sharkey, T. D. y Yeh, S. Isoprene emission from plants. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **2001**, 52, 407–36
- Takabayashi, J. y Dicke, M. Plant-carnivore mutualism through herbivore-induced carnivore attractants. *Trends Plant Sci.* **1996**, 1, 109–113
- Tumlinson, H. J.; Lewis, W. J. y Vet, L. E. M. How parasitic wasps find their hosts? *Sci. Am.* **1993**, 268, 46–52
- Vickers, C. E.; Gershenzon, J.; Lerdau, M. T. y Loreto, F. A unified mechanism of action for volatile isoprenoids in plant abiotic stress. *Nat. Chem. Biol.* **2009**, 5, 283–291
- Vlot, A.C.; Dempsey, D.M. A. y Klessig, D.F. Salicylic Acid, a multifaceted hormone to combat disease. *Annu. Rev. Phytopathol.* **2009**, 1, 177–206
- von Helversen, O.; Winkler, L. y Bestmann H. J. Sulphur-containing "perfumes" attract flower-visiting bats. *J. Comp. Physiol. A.* **2000**, 186, 143–153
- War, A. R.; Paulraj, M. G.; Ahmad, T.; Buhroo, A. A.; Hussain, B.; Ignacimuthu, S. y Sharma, H. C. Mechanisms of plant defense against insect herbivores. *Plant Signal Behav.* **2012**, 7, 10, 1306–1320



**CAPÍTULO 3**

**COVs de origen biogénico:**

**Emisiones e interacciones en la**

**tropósfera**

### **3. COVs de origen biogénico: Emisiones e interacciones en la tropósfera**

En este capítulo se presentarán las estimaciones de las emisiones de los COVs de origen biogénico a nivel global y las interacciones y/o variaciones de estas emisiones biogénicas debido al cambio climático. Por otra parte, se presentarán las proyecciones de las concentraciones de contaminantes atmosféricos, como el ozono (O<sub>3</sub>) y otros oxidantes troposféricos, para distintos escenarios sobre los cambios en la atmósfera para este siglo. Además, se expondrá un estudio sobre la influencia de las emisiones de contaminantes atmosféricos de origen antropogénico sobre la formación de aerosoles orgánicos secundarios (AOS) de origen biogénico.

#### **3.1. Emisiones de los COVs de origen biogénico**

La cuantificación de las emisiones de los COVs a nivel global se ha llevado a cabo a través de estimaciones mediante la implementación de diversos modelos. Si bien, en la literatura se puede encontrar diversos estudios de mediciones de campo de las emisiones de los COVs de origen biogénico, estos resultados son más bien locales o regionales (Fuentes y colab., 1995; Kesselmeier y colab., 1998; Guenther y colab., 1999; Guenther y colab., 2000; Hakola y colab., 2006; Baghi y colab., 2012; Bai y colab. 2015). A continuación, se describirán brevemente algunos trabajos en los cuales se estiman las cantidades COVs de origen biogénico en la atmósfera a nivel global.

Guenther y colab. (1995) han desarrollado un modelo global de alta resolución para estimar las emisiones de los COVs de fuentes naturales. Según las estimaciones presentadas, las emisiones de isopreno y monoterpenos contribuyen en 57% y 14% al total de las emisiones de los COVs, respectivamente. El flujo anual de COVs para el año 1990 fueron de 503 Tg C/año para isopreno, 127 Tg C/año para monoterpenos y 260 Tg C/año para otros COVs.

Wang y Shallcross (2000) han modelado el rol del isopreno en la química atmosférica utilizando el modelo de superficie terrestre (LSM, del inglés *land surface model*) acoplado al modelo de transporte de química troposférica en tres dimensiones (CTM, del inglés *chemistry transport model*). Estos autores calcularon un flujo global de isopreno debido a las emisiones de la vegetación terrestre de 530 Tg/año (para el periodo de 1990–1991), el cual está en acuerdo con las estimaciones realizadas por Guenther y colab. (1995).

Tao y Jain (2005) han modelado las emisiones de isopreno, monoterpenos, compuestos volátiles oxigenados y CO utilizando un modelo de emisión global de biogénicos acoplado al componente del ecosistema terrestre del modelo ISAM (del inglés, *Integrated Science Assessment Model*) (Jain y Yang, 2005). Este acople de modelos les permitió investigar las variaciones en las emisiones de los compuestos biogénicos en función de las variaciones temporales en los procesos fisiológicos y ecológicos, las interacciones con el CO<sub>2</sub> atmosférico con las variaciones climáticas y con los cambios en el uso de la tierra debido a actividades antropogénicas. De esta manera, estos autores han obtenido las siguientes emisiones globales: 601 Tg C/año para isopreno, 103 Tg C/año para monoterpenos, 102 Tg C/año para los compuestos oxigenados, y 73 Tg C/año para CO.

Lathière y colab. (2006) presentaron las contribuciones de algunos COVs al total de las emisiones de origen biogénico. Los autores utilizaron el modelo de dinámica global de vegetación ORCHIDEE, donde incorporaron el esquema de las emisiones biogénicas calculando así las emisiones de isopreno, monoterpenos, metanol, acetaldehído, formaldehído y los ácidos fórmico y acético. Calcularon que la contribución total de estos compuestos a las emisiones biogénicas en el periodo 1983–1995 fueron de: 61% para isopreno, 15% para monoterpenos, 14% para metanol, 6% para acetona, 2% para acetaldehído, 1,5% para formaldehído, 0,2% para ácido fórmico y 0,05% para ácido acético. Excluyendo al metanol, los demás compuestos oxigenados, si bien poseen una contribución individual pequeña, en conjunto representan una cantidad importante de compuestos reactivos emitidos a la atmósfera de 70 Tg C/año.

Millet y colab. (2008) estimaron y compararon la relación entre las emisiones de origen antropogénico y biogénico a nivel regional. Los autores simularon las emisiones de COVs de origen antropogénico y biogénico utilizando el modelo de transporte químico global en 3D GEOS-Chem (NASA/Goddard *Earth Observing System*) para el periodo de Junio–Agosto de 2006 sobre el territorio de Estados Unidos. Al comparar las emisiones de estos dos tipos de orígenes de COVs, observaron que las emisiones de origen biogénico (20,8 Tg C) son siete veces mayores que las de origen antropogénico (2,9 Tg C).

Finalmente, Henrot y colab. (2017) calcularon las emisiones de COVs provenientes de la vegetación terrestre a través del modelo ECHAM6-HAMMOZ

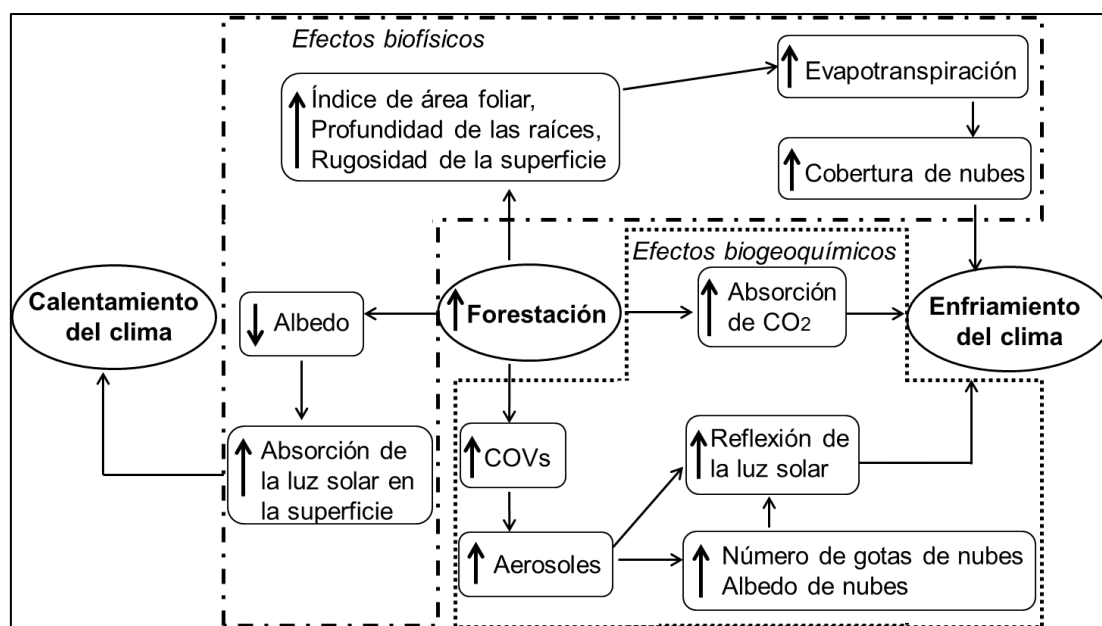
integrado al esquema de emisiones biogénicas basado en Modelo de Emisiones de Gases y Aerosoles de la Naturaleza (MEGAN) versión 2.1 (Guenther y colab. 2012). Estos autores determinaron que la emisión total de compuestos provenientes de la vegetación es de 634 Tg C/año para el periodo 2000–2012; siendo, el isopreno el compuesto de mayor contribución al total de las emisiones con un porcentaje de 66%, seguido por los monoterpenos con 12%, metanol 7%, acetona 3,6% y eteno 3,6%. Además, informaron que las regiones tropicales son las principales fuentes de COVs de origen biogénico. Las emisiones globales anuales de estas regiones tienen una contribución al total de las emisiones biogénicas del 87% para isopreno, 79% para monoterpenos y 73% para metanol.

### **3.2. Influencia del cambio climático en las emisiones de COVs de origen biogénico**

Como fue mencionado en la sección anterior, Tao y Jain (2005) han estimado las variaciones que tendrán las emisiones biogénicas de los COVs debido al cambio de usos de la tierra y al cambio climático. Estos autores demostraron que la conversión de los bosques tropicales en tierras de cultivo conlleva a una disminución en las emisiones de los COVs. Estimaron que las emisiones de isopreno se reducen en aproximadamente 2%/año debido al cambio en el uso de tierras, sin embargo, las emisiones de los compuestos volátiles oxigenados no presentan variaciones debido a estos cambios. Los cambios del tipo de vegetación por cultivos generalmente involucran una disminución en las emisiones biogénicas, mientras que, el aumento de temperatura del ambiente y el aumento en la concentración de CO<sub>2</sub> generan mayores emisiones de COVs por parte de la vegetación terrestre. Un incremento en la concentración de CO<sub>2</sub> incrementa las emisiones de isopreno y compuestos oxigenados, indicando que las emisiones de los COVs aumentarían en un escenario de calentamiento global. Este incremento de la temperatura del ambiente y en consecuencia, el incremento en las emisiones de los COVs de origen biogénico generaría una rápida formación de aerosoles y esto a su vez aumentaría la cantidad de núcleos de condensación y el enfriamiento radiativo debido a la presencia de los aerosoles. En el trabajo de Tunved y colab. (2008) se ha estimado que un incremento en la temperatura de 1,4 °C podría incrementar las concentraciones de los núcleos de condensación sobre Escandinavia en un 8%, mientras que, si el

incremento de la temperatura es de 5,8 °C las concentraciones de los núcleos de condensación aumentarían 40%.

Por otra parte, Spracklen y colab. (2008) han estudiado la influencia de los forzamientos climáticos sobre los bosques boreales, indicando que estos podrían resultar en una importante condición de equilibrio global. En condiciones climáticas frías los efectos del albedo debido a la nieve-vegetación domina, en consecuencia, los bosques boreales producen un calentamiento del clima. Mientras que, en condiciones cálidas estos bosques emiten suficiente cantidad de COVs modificando el albedo de las nubes derivando en un enfriamiento del clima. Por consiguiente, al implementar la forestación como estrategia de mitigación debido al cambio climático requiere que se considere todos los factores que conllevaría la implementación de las mismas. En la Figura 3.1 se muestran los factores que presentan influencias en el clima debido a un incremento en la forestación.



**Figura 3.1:** Esquema de las implicancias de la forestación en el clima (Adaptado de Spracklen y colab., 2008). Las flechas ↑ ↓ indican aumento y disminución, respectivamente.

### 3.3. Influencia de la concentración de O<sub>3</sub> troposférico sobre la vegetación y la calidad del aire

Witting y colab. (2009) han examinado los datos sobre la influencia de la presencia de O<sub>3</sub> sobre el crecimiento biomásico, así, encontraron que la concentración de O<sub>3</sub> de 40 ppb (concentración habitualmente presente en la tropósfera) disminuye el

desarrollo biomásico en un 7%, esto a su vez disminuye el reservorio de carbono. Por consiguiente, si la concentración de  $O_3$  troposférico sigue incrementándose las predicciones indican que el crecimiento biomásico disminuirá en un 11% y 17% para los años 2050 y 2100, respectivamente. Los autores mencionan que, siendo los bosques boreales uno de los reservorios más importantes de carbono, este decrecimiento del desarrollo biomásico debido al incremento de la concentración de  $O_3$  troposférico inducirá un aumento en las concentraciones de  $CO_2$ . Estos cambios también ocurren en zonas tropicales, de esta manera, el ecosistema de los bosques a nivel mundial estaría transformándose de reservorios netos de carbono a fuentes netas de  $CO_2$ .

El incremento en la concentración de  $O_3$  troposférico no solo afectaría a la vegetación de los bosques, sino también a los cultivos. Debido al cambio climático y la tendencia a la utilización de energías renovables, se han cultivado árboles forestales de corta rotación (por ejemplo, álamos, sauces y eucaliptos) como materia prima para la elaboración de biocombustibles. Con referencia a este tipo de cultivos, Ashworth y colab. (2013) han estimado las implicancias que los mismos tendrían en la emisión de isopreno y la producción de  $O_3$  troposférico en Europa y la influencia que tendrían sobre otros cultivos utilizados para alimentación. El cultivo de estas especies en zonas rurales resulta en un aumento de las emisiones de isopreno desde 11,5 Tg C/año hasta 16 Tg C/año. La concentración basal de  $NO_x$  en esta región es alta, por lo tanto, la producción de  $O_3$  está limitada a las emisiones de COVs. De esta manera, un incremento en las emisiones de isopreno favorece la formación de  $O_3$  troposférico. Además, estimaron las pérdidas en el año 2010 de trigo y maíz en Europa debido a la presencia de cultivos de corta rotación, siendo éstas de 3,5% para el trigo (cultivo muy sensible a  $O_3$ ) y de 1% para el maíz.

Por otra parte, es importante mencionar el trabajo de Li y colab. (2017). En el mismo se informan mediciones de las concentraciones de  $O_3$  troposférico en zonas muy industrializadas. Los autores han reportado que en las ciudades del este de China siguen observándose altas concentraciones de  $O_3$  troposférico, a pesar de la implementación de un plan para el control de la calidad de aire en estas ciudades. La estrategia de control ha logrado la reducción de otros contaminantes atmosféricos en el periodo 2013–2015 como el CO (-26,7%),  $SO_2$  (-37,8%),  $NO_2$  (-13,5%) y  $PM_{2,5}$  (-18%). Sin embargo, el  $O_3$  ha aumentado en el periodo mencionado un 9,9%. En el año 2015, los autores han monitoreado la concentración de  $O_3$  en 223 ciudades entre los meses de

abril–septiembre. Estas observaciones indicaron que sólo en dos ciudades del este de China la concentración máxima de O<sub>3</sub> en 1 hora fue inferior al valor del ente regulador de 200 µg/cm<sup>3</sup> (Agencia Nacional de Calidad de Aire, China), en tanto que en un 28% de las ciudades se han observado concentraciones de O<sub>3</sub> superiores a 400 µg/cm<sup>3</sup> (aproximadamente 200 ppb), mientras que, en seis ciudades el máximo de concentración de O<sub>3</sub> en 1 hora ha superado 800 µg/cm<sup>3</sup> (aproximadamente 400 ppb).

A continuación se presenta la tendencia que presenta el O<sub>3</sub> troposférico en las estimaciones ante el cambio climático, no obstante, antes se detalla brevemente las características de los escenarios utilizados para realizar dichas estimaciones. En la literatura, se han informado varios estudios que presentan las proyecciones en las concentraciones de O<sub>3</sub> a lo largo de este siglo a través de escenarios que contemplan varias condiciones debido al cambio climático. Por lo tanto, es relevante mencionar como lo expresó Schwartz (1996), que la utilización de escenarios se realiza con el objetivo de tener un mejor entendimiento de las incertezas, de manera que, se puedan tomar decisiones claras ante una amplia variedad de posibles futuros.

Los escenarios de la Vía de Concentración Representativa (RCP, del inglés *Representative Concentration Pathway*) han sido ampliamente utilizados para proyectar las variaciones en la concentración de varios contaminantes atmosféricos para una determinada escala de tiempo. Estos escenarios son RCP2.6, RCP4.5, RCP6.0 y RCP8.5 (los números indican el forzamiento radiativo en cada escenario). A continuación se mencionarán brevemente las características principales de estos escenarios, los cuales se resumen en la tabla 3.1.

El escenario denominado RCP2.6 contempla la disminución de la concentración de los gases de efecto invernadero. El forzamiento radiativo en este escenario llega a un máximo antes de 2100 y después de este tiempo se estima en una disminución del mismo. Para que el forzamiento radiativo disminuya las emisiones de los gases de efecto invernadero y las emisiones indirectas de contaminantes del aire son reducidas en el tiempo. Este escenario es considerado el más optimista desde la perspectiva de atenuación de los efectos del cambio climático (van Vuuren y colab., 2007). El escenario RCP4.5 es considerado un escenario de estabilización, el forzamiento radiativo se estabiliza antes del 2100 como consecuencia de la implementación de tecnologías y estrategias para la disminución de las concentraciones de los gases de efecto invernadero (Clarke y colab., 2007; Wise y colab., 2009). El escenario RCP6.0,

al igual que el escenario anterior es considerado un escenario de estabilización, pero en éste el forzamiento radiativo se estabiliza después del 2100 debido a la implementación de tecnologías y estrategias para atenuar las concentraciones de los gases de efecto invernadero (Fujino y colab., 2006; Hijioka y colab., 2008). Por último, el escenario RCP8.5 está caracterizado por un incremento de las concentraciones de los gases de efecto invernadero en el tiempo, donde se considera que la implementación de tecnologías mejoradas es un proceso moderado, en consecuencia, se generaría mayor emisión de los gases de efecto invernadero debido a la ausencia de políticas sobre el cambio climático (Riahi y colab., 2007).

**Tabla 3.1.** Características principales de los escenarios RCP

| Escenarios | Forzamiento radiativo ( $\text{Wm}^{-2}$ )                     | Concentración de $\text{CO}_2$ (ppm)                         |
|------------|--|--|
| RCP2.6     | ~3 como máximo antes de 2100<br>seguido de una disminución 2,6 | ~490 como máximo antes de 2100<br>seguido de una disminución |
| RCP 4.5    | ~4,5 estabilizado antes de 2100                                | ~650 estabilizado después de 2100                            |
| RCP6.0     | ~6 estabilizado después de 2100                                | ~850 estabilizado después de 2100                            |
| RCP8.5     | >8,5 en 2100   | > 1370 en 2100   |

A continuación se mencionarán dos trabajos científicos donde se realizan las estimaciones de la variación en la concentración de  $\text{O}_3$  troposférico en los distintos escenarios previamente presentados. Young y colab. (2013) han llevado a cabo simulaciones en los cambios de concentración del  $\text{O}_3$  troposférico utilizando los modelos del proyecto ACCMIP (*Atmospheric Chemistry and Climate Modeling Intercomparison Project*). Estas simulaciones han presentado las siguientes proyecciones: la concentración de  $\text{O}_3$  troposférico disminuiría en un 14% en periodo 2000–2100 en el escenario RCP2.6, debido a la disminución en las emisiones de los precursores y de la concentración de metano. Mientras que, para los escenarios RCP4.5 y RCP6.0 la disminución del contenido de  $\text{O}_3$  en la tropósfera serán 7% y 9%, respectivamente. En tanto que, el escenario RCP8.5 proyecta un incremento del 18% debido al aumento de metano ( $\text{CH}_4$ ) que este escenario considera.



Pierre y colab. (2017) utilizaron seis modelos de transporte químico para calcular las concentraciones de O<sub>3</sub> troposférico. Los modelos utilizados en este trabajo han demostrado gran asimetría en la distribución de O<sub>3</sub> existente entre los hemisferios norte y sur. Las concentraciones más altas fueron estimadas en el hemisferio norte (aproximadamente 38 ppb), mientras que, en el hemisferio sur fueron de 23 ppb. Los autores han modelado las concentraciones de O<sub>3</sub> en diferentes escenarios: RCP2.6, RCP4.5 y RCP8.5. Los resultados demostraron que se produciría una disminución en la concentración de O<sub>3</sub> en el escenario RCP2.5 de -9,5 ppb en el hemisferio norte y -1,8 en el hemisferio sur. Sin embargo, en el escenario RCP 8.5 la tendencia es de un aumento en la concentración de O<sub>3</sub> de +4,4 ppb y +5,1 ppb en los hemisferios norte y sur, respectivamente. Estos incrementos en la concentración de O<sub>3</sub> en este último escenario se generarían principalmente por un incremento en las emisiones de metano acompañado de un calentamiento global severo, donde la variación de temperatura promedio global es de 2 °C. El potencial impacto del O<sub>3</sub> sobre la vegetación indica una reducción del riesgo para la vegetación debido a la exposición de O<sub>3</sub> en 61% bajo las condiciones del escenario RCP2.6 y del 47% bajo las condiciones del escenario RCP4.5. Mientras que, bajo las condiciones del escenario RCP8.5 se produciría un incremento del riesgo para la vegetación del 70%. Además, los autores indican que es importante considerar que estos riesgos poseen una variación global que dependerá del tipo de vegetación presente en cada región.

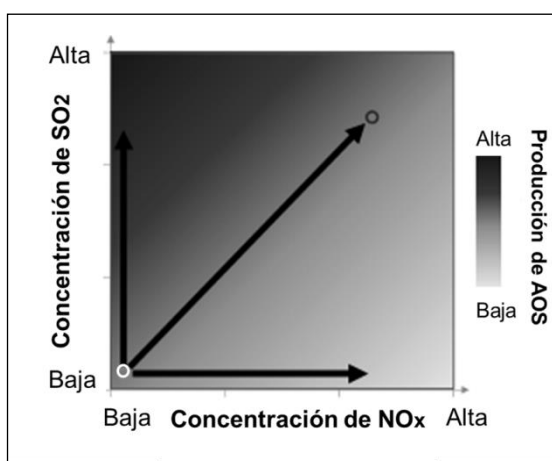
### **3.4. Influencia de otros contaminantes en la química troposférica**

Voulgarakis y colab. (2013) analizaron las variaciones en las concentraciones de los radicales OH para el periodo 2000–2100 a través de los modelos del proyecto ACCMIP (*Chemistry and Climate Modeling Intercomparison Project*). Los autores informaron que el escenario RCP8.5 produce la mayor variación global en las concentraciones de radicales OH disminuyendo en un 13 %. Esta reducción estaría relacionada con el aumento en la emisión de metano establecido para este escenario.

Kim y colab. (2015) han realizado simulaciones sobre la variación de la concentración de radicales OH en la tropósfera para el escenario RCP8.5 en el periodo 2000–2050 utilizando el modelo GEOS-Chem (NASA/Goddard *Earth Observing System*). Los autores informaron que la concentración global media de radicales OH sobre el continente disminuiría en un 28%, debido principalmente a la oxidación del

metano. Por otra parte, también han simulado la variación del contenido de  $\text{HNO}_3$  en la atmósfera para los mismos escenario y periodo. Estas simulaciones fueron realizadas sin modificar las emisiones naturales de  $\text{NO}_x$ , bajo estas condiciones el contenido de  $\text{HNO}_3$  se incrementaría sólo en un 8%. Sin embargo, las emisiones naturales de  $\text{NO}_x$ , producidas por relámpagos y emisiones del suelo, presentan una tendencia a aumentar en un 10% y 11%, respectivamente. Por lo tanto, el incremento de estas emisiones naturales compensaría la reducción en la deposición de nitrógeno causado por la disminución de las emisiones de  $\text{NO}_x$  provenientes de actividades antropogénicas.

Por otra parte, recientemente Zhao y colab. (2017) han estudiado los efectos de los  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  en la formación de los aerosoles orgánicos secundarios (AOS) provenientes de fuentes biogénicas, específicamente de las reacciones de oxidación de los monoterpenos  $\alpha$ -pineno y limoneno con radicales OH. Estos autores confirman que la presencia de  $\text{NO}_x$  suprime la formación de nuevas partículas, y en consecuencia, suprime el rendimiento de los AOS en presencia de bajas concentraciones de  $\text{SO}_2$ . En cambio, a altas concentraciones de  $\text{SO}_2$ , los  $\text{NO}_x$  no disminuyen la formación de nuevas partículas, ya que se observa igual rendimiento de AOS a altas y bajas concentraciones de  $\text{NO}_x$ . En la Figura 3.2 se muestran los efectos de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  sobre la formación de AOS.



**Figura 3.2.** Esquema de los efectos de la concentración de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  en la producción en masa de los AOS. En negro se indica mayor producción y en gris menor producción de AOS. El círculo ubicado en el extremo inferior izquierdo indica los casos de sólo emisiones biogénicas, mientras que, el círculo en el extremo superior opuesto representa los casos de sólo emisiones antropogénicas. Las flechas, vertical y horizontal, indican el efecto en la producción de AOS debido a la presencia de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ , respectivamente (Adaptado de Zhao y colab., 2017).

En el ambiente coexisten los NO<sub>x</sub> y el SO<sub>2</sub>, así, el efecto de supresión en la formación de nuevas partículas por parte de los NO<sub>x</sub> puede contrarrestarse con la oxidación de SO<sub>2</sub> que forma H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> favoreciendo la formación de AOS. Por lo tanto, la formación de aerosoles depende de las concentraciones de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, COVs y del tipo de COV, donde el efecto general puede ser de supresión neta, sin variaciones en el rendimiento de formación o pueden presentar un efecto potenciador en el rendimiento de los AOS de origen biogénico. De esta manera, los autores sugieren que el estudio de la combinación de estos factores es importante para determinar las concentraciones de los AOS con la tendencia actual de disminuir las emisiones de origen antropogénico.

### 3.5. Bibliografía

Ashworth, K.; Wild, O. y Hewitt, C. N. “Impacts of biofuel cultivation on mortality and crop yields”. *Nat. Clim. Change*. **2013**, 3, 492–496

Baghi, R.; Helming, D.; Guenther, A.; Duhl, T. y Daly, R. Contribution of flowering trees to urban atmospheric biogenic volatile organic compound emissions. *Biogeosciences*. **2012**, 9, 3777–3785

Bai, J.; Duhl, T. y Hao, N. Biogenic volatile compound emissions from a temperate forest, China: model simulation. *J. Atmos. Chem*. **2015**

Clarke, L.; Edmonds, J.; Jacoby, H.; Pitcher, H; Reilly, J. y Richels, R. *Scenarios of greenhouse gas emissions and atmospheric concentrations. sub-report 2.1 A of synthesis and assessment product 2.1 by the U.S. climate change science program and the subcommittee on global change research*. Department of Energy, Office of Biological and Environmental Research. Washington DC., USA. **2007**, 7, 154

Fujino, J., R. Nair, M. Kainuma, T. Masui, Y. Matsuoka, Multi-gas mitigation analysis on stabilization scenarios using AIM global model. Multigas Mitigation and Climate Policy. *Energy J*. **2006**

Fuentes, J. D., Wang, D.; Den Hartog, G.; Neumann, H. H.; Dann, T. F. y Puckett, K. J. Modelled and field measurements of biogenic hydrocarbon emissions from a Canadian deciduous forest. *Atmos Environ*. **1995**, 29, 3003–3017

Guenther, A.; Hewitt, C.N.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Klinger, L.; Lerdau, M.; McKay, W.A.; Pierce, T.; Scholes, B.; Steinbrecher, R.; Tallamraju, R.; Taylor, J. and Zimmerman, P. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res*. **1995**, 100, D5, 8873–8892

Guenther, A.; Archer, S.; Greenberg, J.; Harley, P.; Helmig, D.; Clinger, L.; Vierling, L.; Wildermuth, M.; Zimmerman, P. y Zitzer, S. Biogenic Hydrocarbon Emissions and Landcover in Climate Change in a Subtropical Savanna. *Phys. Chem. Earth (B)*. **1999**, 24, 6, 659–667

Guenther, A.; Geron, C.; Pierce, T.; Lamb, B.; Harley, P. y Fall, R. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 2205–2230

Guenther, A.; Karl, T.; Harley, P.; Wiedinmyer, C.; Palmer, P. I. y Geron, C. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6, 3181–3210

Guenther, A. B.; Jiang, X.; Heald, C. L.; Sakulyanontvittaya, T.; Duhl, T.; Emmons, L. K.; y Wang, X. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geosci. Model Dev.* **2012**, 5, 1471–1492

Hakola, H.; Tarvainen, V.; Bäck, J.; Ranta, H.; Bonn, B.; Rinne, J. y Kulmala, M.: Seasonal variation of mono- and sesquiterpene emission rates of Scots Pine. *Biogeosciences*. **2006**, 3, 93–101

Henrot, A. J.; Stanelle, T.; Schröder, S.; Siegenthaler, C.; Taraborrelli, D. y Schultz, M. G. Implementation of the MEGAN (v2.1) biogenic emission model in the ECHAM6-HAMMOZ chemistry climate model. *Geosci. Model Dev.*, **2017**, 10, 903–926

Hijioka, Y.; Matsuoka, Y.; Nishimoto, H.; Masui, M. y Kainuma, M. Global GHG emissions scenarios under GHG concentration stabilization targets. *J. Glob. Environ. Eng.* **2008**, 13, 97–108

Jain, A. K. y Yang, X. Modeling the effects of two different land cover change data sets on the carbon stocks of plants and soils in concert with CO<sub>2</sub> and climate change. *Global Biogeochem. Cycles*. **2005**, 19, GB2015

Kesselmeier, J.; Bode, K.; Schäfer, L.; Schebeske, G.; Wolf, A.; Brancaleoni, E.; Cecinato, A.; Ciccioli, P.; Frattoni, M.; Dutaur, L.; Fugit, J. L.; Simon, V. y Torres, L. Simultaneous field measurements of terpene and isoprene emissions from two dominant Mediterranean oaks species in relation to a North American species. *Atmos. Environ.* **1998**, 32, 1947–1953

Kim, M. J.; Park, R. J.; Ho, C. H.; Woo, J. H.; Choi, K. C.; Song, C. K. y Lee, J. B. Future ozone and oxidants change under the RCP scenarios. *Atmos. Environ.* **2015**, 101, 103–115

Lathière, J.; Hauglustaine, D. A.; Friend, A. D.; De Noblet-Ducoudré, N.; Viovy, N. y Folberth, G. A. Impact of climate variability and land use changes on global biogenic volatile organic compound emissions. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6, 2129–2146

Li, G.; Bei, N.; Cao, J.; Wu, J.; Long, X.; Feng, T.; Dai, W., Liu, S.; Zhang, Q. y Tie, X. Widespread and persistent ozone pollution in eastern China during the non-winter season of 2015: observations and source attributions. *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, 17, 2759–2774

Millet, D. B.; Jacob, D. J.; Folkert Boersma, K.; Fu, T. M.; Kurosu, T. P.; Chance, K.; Heald, C. L. y Guenther, A. Spatial distribution of isoprene emissions from North America derived from formaldehyde column measurements by the OMI satellite sensor. *J. Geophys. Res.* **2008**, 113, D02307

Pierre, S.; Alessandro, A.; Alessandra y Elena, P. Projected global tropospheric ozone impacts on vegetation under different emission and climate scenarios. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2017**, 1–34

Riahi, K.; Gruebler, A. y Nakicenovic N. Scenarios of long-term socio-economic and environmental development under climate stabilization. *Technol. Forecast. Soc.* **2007**, 74, 7, 887–935.

Schwartz, P. *The Art of the Long View: Planning for the Future in an Uncertain World*. Doubleday Publishing Group, **1996**

Spracklen, D. V.; Bonn, B. y Carslaw, K. S. Boreal forests, aerosols and the impacts on clouds and climate. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2008**, 366, 4613–4626

Tao, Z. y Jain, A. K. Modeling of global biogenic emissions for key indirect greenhouse gases and their response to atmospheric CO<sub>2</sub> increases and changes in land cover and climate. *J. Geophys. Res.* **2005**, 110, D21309

Tunved, P.; Stroöm, J.; Kulmala, M.; Kerminen, V.-M.; Dal Maso, M.; Svenningsson, B.; Lunder, C. y Hansson, H.-C. The natural aerosol over Northern Europe and its relation to anthropogenic emissions—implications of important climate feedbacks, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*. **2008**, 60, 4, 473–484

van Vuuren, D. P.; den Elzen, M. G. J.; Lucas, P. L.; Eickhout, B.; Strengers, B. J.; van Ruijven, B.; Wonink, S. y van Houdt, R. Stabilizing greenhouse gas concentrations at low levels: an assessment of reduction strategies and costs. *Climatic Change*. **2007**, 81, 119–159

Voulgarakis, A.; Naik, V., Lamarque, J.F.; Shindell, D. T.; Young, P. J.; Prather, M. J.; Wild, O.; Field, R. D.; Bergmann, D.; Cameron-Smith, P.; Cionni, I.; Collins, W. J.; Dalsoren, S. B.; Doherty, R. M.; Eyring, V.; Faluvegi, G.; Folberth, G. A.; Horowitz, L. W.; Josse, B.; MacKenzie, I. A.; Nagashima, T.; Plummer, D. A.; Righi, M.; Rumbold, S. T.; Stevenson, D. S.; Strode, S. A.; Sudo, K.; Szopa, S. y Zeng, G. Analysis of present day and future OH and methane lifetime in the ACCMIP simulations. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, 13, 2563–2587

Wang, K.-Y. y Shallcross, D. E. Modelling terrestrial biogenic isoprene fluxes and their potential impact on global chemical species using a coupled LSM-CTM model. *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 2909–2925

Wise, M. A.; Calvin, K. V.; Thomson, A. M.; Clarke, L. E.; Bond-Lamberty, B.; Sands, R. D.; Smith, S. J.; Janetos, A. C. y Edmonds, J. A. Implications of limiting CO<sub>2</sub> concentrations for land use and energy. *Science*. **2009**, 324, 1183–1186.

Young, P. J.; Archibald, A. T.; Bowman, K. W.; Lamarque, J. F.; Naik, V.; Stevenson, D. S.; Tilmes, S.; Voulgarakis, A.; Wild, O.; Bergmann, D.; Cameron-Smith, P.; Cionni, I.; Collins, W. J.; Dalsøren, S. B.; Doherty, R. M.; Eyring, V.; Faluvegi, G.; Horowitz, L. W.; Josse, B.; Lee, Y. H.; MacKenzie, I. A.; Na-gashima, T.; Plummer, D. A.; Righi, M.; Rumbold, S. T.; Skeie, R. B.; Shindell, D. T.; Strode, S. A.; Sudo, K.; Szopa, S., y Zeng, G.: Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP). *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, 13, 2063–2090

Zhao, D.; Schmitt, S. H.; Wang, M.; Acir, I. H.; Tillmann, R.; Tan, Z.; Novelli, A.; Fuchs, H.; Pullinen, I.; Wegener, R.; Rohrer, F.; Wildt, J.; Kiendler-Scharr, A.; Wahner, A. y Mentel, T. F. Effects of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> on the secondary organic aerosol formation from photooxidation of  $\alpha$ -pinene and limonene. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2017**, 1–26

## **CAPÍTULO 4**

**Antecedentes de los compuestos a  
estudiar y de sus reacciones con los  
oxidantes troposféricos en fase gaseosa**

## 4. Antecedentes de los compuestos a estudiar y de sus reacciones con los oxidantes troposféricos en fase gaseosa

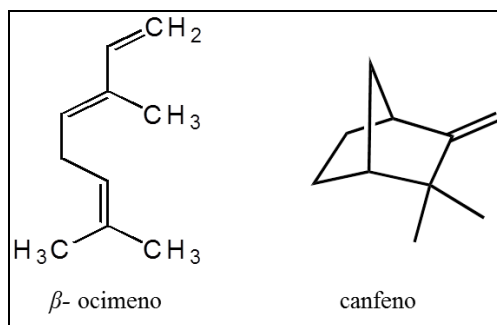
En esta tesis se estudiarán las reacciones de interés atmosférico de dos tipos de COVs de origen biogénico (monoterpenos y compuestos oxigenados polifuncionales). Los monoterpenos son compuestos orgánicos con unidades repetitivas de isopreno, mientras que, los compuestos oxigenados polifuncionales son una de serie compuestos orgánicos con diversos grupos funcionales. En esta tesis son considerados los grupos funcionales carbonílicos (aldehído y cetona) y un compuesto con grupo carboxílico (éster).

En la primera sección de este capítulo se describirán algunas de las fuentes y funciones a nivel biogénico que poseen los monoterpenos y los compuestos oxigenados polifuncionales estudiados en este trabajo, seguidamente se presentarán los antecedentes de las reacciones de estos compuestos con los principales oxidantes atmosféricos (radicales OH y NO<sub>3</sub>, moléculas de O<sub>3</sub>, y átomos de Cl) presentes en literatura, y finalmente, se presentarán los aportes de este trabajo en el estudio de las reacciones de estos compuestos.

### 4.1. Fuentes y funciones de los compuestos a estudiar

#### 4.1.1. Monoterpenos

Los monoterpenos considerados en este trabajo son  $\beta$ -ocimeno ((*E,Z*)-3,7-dimetil-1,3,6-octatrieno) y canfeno (2,2-dimetil-3-metilenbicyclo[2.2.1]heptano). El  $\beta$ -ocimeno es un compuesto acíclico tri-insaturado, mientras que, el canfeno es un compuesto bi-cíclico mono-saturado. Las estructuras químicas de estos compuestos se presentan en la Figura 4.1.



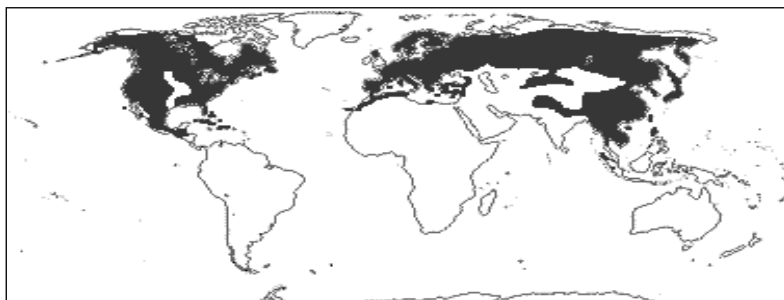
**Figura 4.1.** Estructuras químicas de  $\beta$ -ocimeno y canfeno.



#### 4.1.1.1. $\beta$ -ocimeno

El  $\beta$ -ocimeno es uno de los compuestos más abundantes de origen biogénico emitido por diversas partes de la planta. Por ejemplo, las plantas de la familia *Pinaceae* emiten este monoterpeno principalmente a través de las hojas (Loreto y colab., 2000; Noe y colab., 2006). En la Figura 4.2 se muestra la distribución mundial de esta familia de plantas. Se ha observado que en la especie *Pinus pinea*, cuando las hojas están intactas, el único monoterpeno emitido es el  $\beta$ -ocimeno. Por el contrario, cuando las hojas están dañadas emiten diversos monoterpenos (Loreto y colab., 2000).

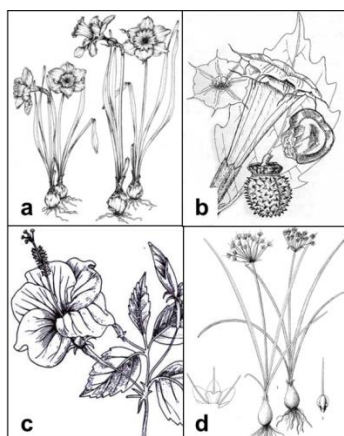
La emisión de este monoterpeno es dependiente de la temperatura, la luz solar, la concentración de CO<sub>2</sub> y la estación del año. Estas emisiones son detectables desde finales de primavera, haciéndose máximo en verano (Staudt y Bertin, 1998; Loreto y colab., 2000; Staudt y colab., 2000).



**Figura 4.2.** Mapa de la distribución mundial (en negro) de la familia *Pinaceae* (Stevens, P. F. Angiosperm Phylogeny Website, 2012)

Por otra parte, el  $\beta$ -ocimeno es un compuesto característico en la esencia de las flores, encontrándose como constituyente del aroma del 71% de las flores de las familias de plantas con semillas *Fabaceae*, *Orchidaceae*, *Nyctaginaceae*, *Oleaceae*, *Rosaceae*, *Valerianaceae*, *Amaryllidaceae*, *Sonchaceae*, *Malvaceae*, *Alliaceae*, entre otras (Knudsen y colab., 2006). En la Figura 4.3 (a, b, c y d) se muestran flores de algunas especies de las familias *Amaryllidaceae*, *Sonchaceae*, *Malvaceae* y *Alliaceae*, respetivamente.

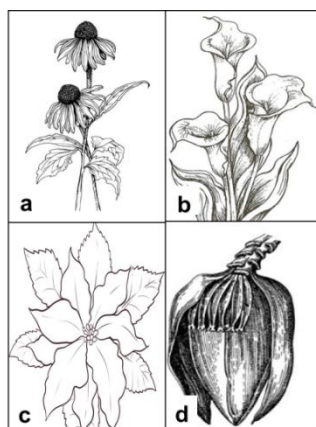
Las funciones de los monoterpenos en las plantas, en general, son la de actuar como detractores de herbívoros o atrayentes de depredadores de los mismos (Arimura y colab., 2004; Shimoda y colab., 2012; Piesik y colab., 2016) y atraer a polinizadores (Byers y colab., 2014).



**Figura 4.3.** Flores de las especies *Narcissus jonquilla* (Amaryllidaceae) (a), *Datura stramonium* (Sonalaceae) (b), *Hibiscus sinensis* (Malvaceae) (c) y *Allium sativum* (Alliaceae) (d)

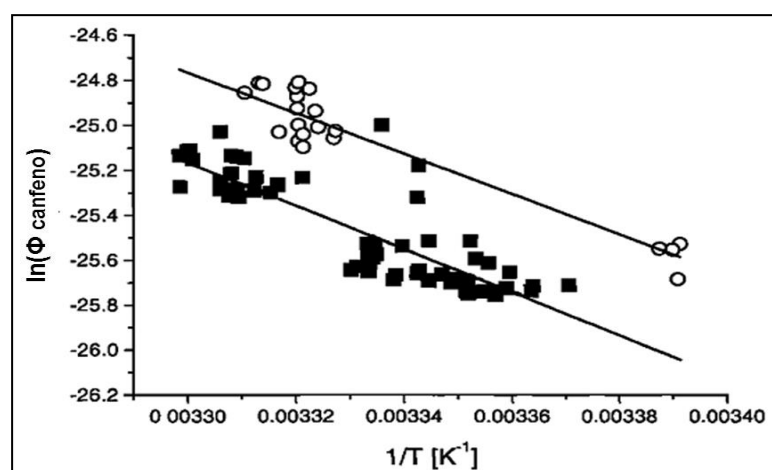
#### 4.1.1.2. Canfeno

El canfeno es un compuesto presente en la esencia de las flores de las siguientes familias de plantas *Amaryllidaceae*, *Asteraceae*, *Araceae*, *Euphorbiaceae*, *Fabaceae*, *Malvaceae*, *Musaceae*, *Nyctaginaceae*, *Oleaceae*, *Orchidaceae*, *Rosaceae*, entre otras (Knudsen y colab., 2006). Además, este compuesto es emitido por las especies de pino (*Pinus sylvestris*) (Shao y colab., 2001; Komenda y Koppmann, 2002) y abeto común (*Albies alba*) (Moukhtar y colab., 2006). En la Figura 4.4 (a, b, c y d) se muestran las flores de algunas especies de las familias *Asteraceae*, *Araceae*, *Euphorbiaceae* y *Musaceae*, respectivamente. Por otra parte, el canfeno se ha utilizado a nivel industrial, en la fabricación del pesticida clorado Toxafeno<sup>®</sup> (Trukhin y colab., 2007), en la manufacturación de componentes de fragancias (Pybus y Sell, 1999). Podría utilizarse como agente hipolipídico, ya que se ha demostrado que poseen la capacidad de disminuir el contenido de colesterol y triglicéridos en ratas debido a la administración del aceite esencial del lentisco (*Pistacia lentiscus* L. var *Chia*), cuya acción está asociado a su componente canfeno (Vallianou y colab., 2011), por lo que estos autores proponen continuar con la investigación para elucidar el mecanismo de acción molecular de este monoterpeno para su posible uso terapéutico.



**Figura 4.4.** Flores de las especies *Echinacea purpurea* (Asteraceae) (a), *Zantedeschia aethiopica* (Araceae) (b), *Euphorbia Pulcherrima* (Euphorbiaceae) (c) y *Musa paradisiaca* (Musaceae) (d)

Shao y colab. (2001) han medido la emisión de canfeno en la especie *Pinus sylvestris* registrando los datos en presencia y ausencia de luz solar (véase Figura 4.5). Los autores observaron que la emisión de canfeno se incrementa con el aumento de la temperatura, además, determinaron que este monoterpreno presenta dependencia con la radiación fotosintética activa (factor dependiente de la actividad fotosintética de la planta). De esta manera, demostraron que la emisión de canfeno en la especie *Pinus sylvestris* es dependiente de la temperatura y de la luz solar.

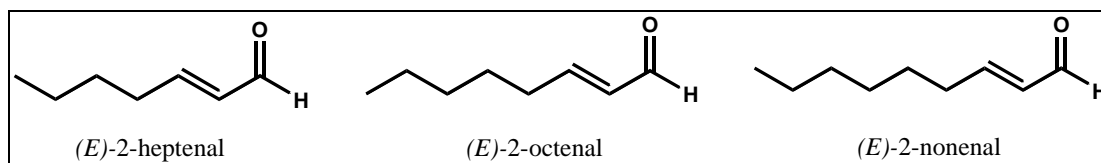


**Figura 4.5.** Gráfico del ln de velocidad de emisión del canfeno ( $\ln(\Phi_{\text{canfeno}})$ ) del *Pinus sylvestris* respecto a la temperatura. Datos tomados en presencia (○) y ausencia (■) de luz solar (Shao y colab., 2001)

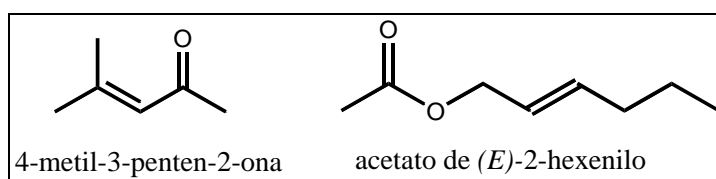
#### 4.1.2. Compuestos oxigenados polifuncionales

Los compuestos oxigenados polifuncionales de interés en este trabajo son una serie aldehídos insaturados de siete–nueve carbonos (C7–C9 2-alquenes), una cetona

insaturada 4-metil-3-penten-2-ona y un éster insaturado acetato de (*E*)-2-hexenilo. La Figura 4.6 muestra las estructuras químicas de los aldehídos (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal, respectivamente, y en la Figura 4.7 las estructuras químicas de la cetona 4-metil-3-penten-2-ona y del éster insaturados acetato de (*E*)-2-hexenilo.



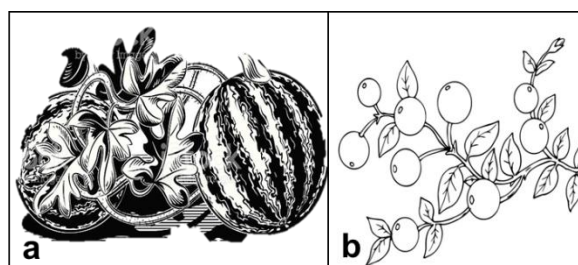
**Figura 4.6.** Estructuras químicas de los aldehídos (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal



**Figura 4.7.** Estructuras químicas de la cetona 4-metil-3-penten-2-ona y del éster acetato de (*E*)-2-hexenilo

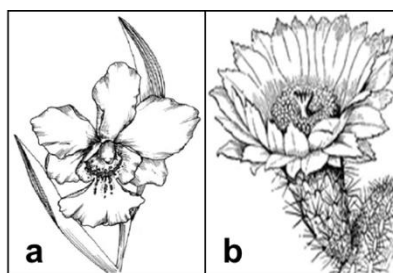
#### 4.1.2.1. C7-C9 (*E*)-2-alquenales ((*E*)-heptenal, (*E*)-octenal y (*E*)-nonenal)

En esta sección, se presentarán algunas de las fuentes biogénicas de los aldehídos insaturados de interés en esta tesis. Los aldehídos (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal se han detectado como compuestos orgánicos volátiles emitidos por la sandía (*Citrullus lanatus*) de la familia *Cucurbitaceae* (Beaulieu y Lea, 2006). Además, dichos aldehídos proporcionan el aroma característico de los arándanos rojos (*Vaccinium macrocarpon* Ait.) de la familia *Ericaceae* (Zhu y colab., 2016) y también, son emitidos por las papas (*Solanum tuberosum*) de la familia *Solanaceae* (Petersen y colab., 1998), en la Figura 4.8 (a, b) se presentan ejemplos de estos emisores de los aldehídos en cuestión.



**Figura 4.8.** Los aldehídos (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal son compuestos volátiles presentes en *Citrullus lanatus* (*Cucurbitaceae*) (a) y en *Vaccinium macrocarpon* Ait. (*Ericaceae*) (b)

Por otra parte, los aldehídos (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal se han determinado en las esencias de las flores de las orquídeas (familia *Orchidaceae*). Además, el aldehído (*E*)-2-nonenal es considerado un “compuesto volátil de hojas verdes”, éste proporciona el aroma calificado como verde en varias frutas y vegetales (Dudareva y colab., 2013), también está presente como componente volátil en las flores del cactus (familia *Cactaceae*) (Knudsen y colab., 2006) y es característico del aroma del pepino (*Cucumis sativus*), de la familia *Cucurbitaceae* (Atiama-Nurbel y colab., 2015). En la Figura 4.9 (a y b) se presentan ejemplos de flores de las familias *Orchidaceae* y *Cactaceae*, respectivamente.

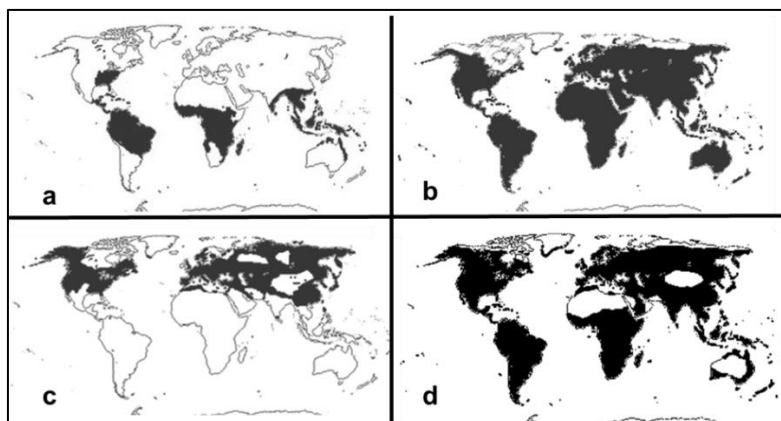


**Figura 4.9.** Las flores de la familia *Orchidaceae* (a) emiten (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal, y éste último, también es emitido por las flores de la familia *Cactaceae* (b)

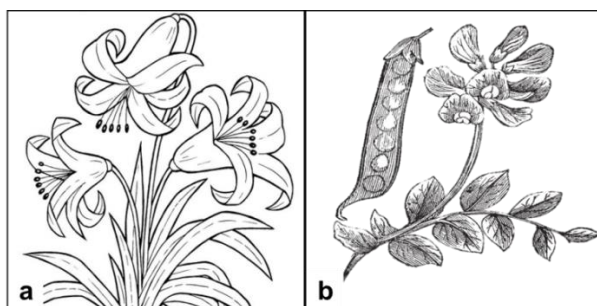
Si bien el enfoque de esta tesis se realiza sobre los compuestos de origen biogénico, algunos de éstos también son emitidos por las actividades antropogénicas. De esta manera, estos aldehídos insaturados en conjunto con varios otros oxigenados son emitidos por aceites vegetales a la temperatura de fritura (Guillén y Uriarte, 2012) y en el caso del aldehído (*E*)-2-heptenal también es emitido por biodiesel de origen animal y/o vegetal (Cahill y Okamoto, 2012).

#### 4.1.2.2. Cetona (4-metil-3-penten-2-ona) y éster (acetato de (*E*)-2-hexenilo)

La cetona 4-metil-3-penten-2-ona es un componente volátil presente en las flores de las plantas de las familias *Annonaceae*, *Fabaceae*, *Liliaceae* y *Orchidaceae* (Knudsen y colab., 2006). En la Figura 4.10 se muestra la distribución mundial de estas familias donde puede apreciarse que la familia de las leguminosas *Fabaceae* y la familia de las orquídeas *Orchidaceae* prácticamente se encuentran en todas las regiones del planeta. En la figura 4.11 (a y b) se muestra ejemplos de las flores de las familias *Liliaceae* y *Fabaceae*, respectivamente. Además, la cetona 4-metil-3-penten-2-ona ha sido detectada como compuesto volátil en la fruta de la pasionaria (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) (Werkhoff y colab., 1998).

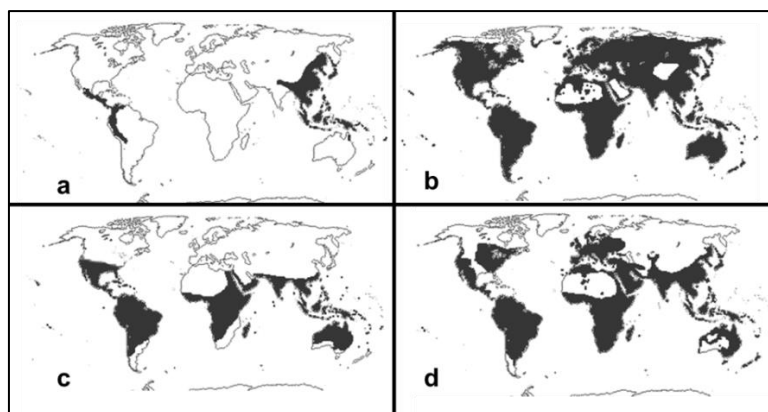


**Figura 4.10.** Mapa de la distribución mundial (en negro) de las familias *Annonaceae* (a), *Fabaceae* (b), *Liliaceae* (c) y *Orchidaceae* (d) (Stevens, P. F. Angiosperm Phylogeny Website 2012)

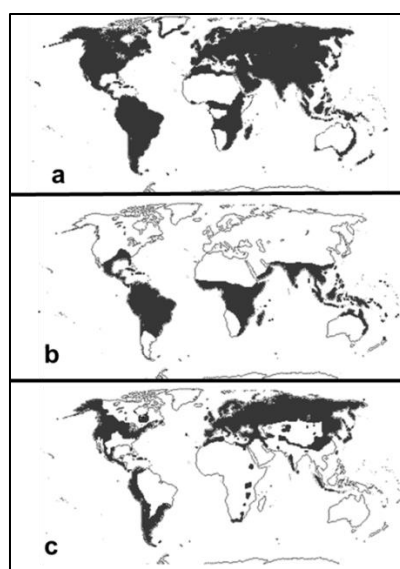


**Figura 4.11.** Flores de una de las especies *Lilium* (*Liliaceae*) (a) y de la especie *Pisum sativum* (*Fabaceae*) (b).

El siguiente compuesto en estudio es el éster acetato de (*E*)-2-hexenilo, un importante constituyente de las esencias florales de las siguientes familias *Actinidiaceae*, *Lamiaceae*, *Nyctaginaceae*, *Oleaceae*, *Rosaceae*, *Sapotaceae* y *Valerianaceae*. La mayoría de estas familias de plantas están distribuidas en todos los continentes tal como puede observarse en las Figuras 4.12 y 4.13. Ejemplos de las flores de una de las especies de las familias *Nyctaginaceae* y *Rosaceae* se presentan en la Figura 4.14 (a, b).



**Figura 4.12.** Mapa de la distribución mundial (en negro) de las familias *Actinidiaceae* (a) *Lamiaceae* (b), *Nyctaginaceae* (c) y *Oleaceae* (d) (Stevens, P. F. Angiosperm Phylogeny Website, 2012)



**Figura 4.13.** Mapa de la distribución mundial (en negro) de las familias *Rosaceae* (a), *Sapotaceae* (b) y *Valerianaceae* (c) (Stevens, P. F. Angiosperm Phylogeny Website, 2012)



**Figura 4.14.** Flores de la especie *Bougainvillea glabra* (*Nyctaginaceae*) (a) y de la *Rosa* sp. (*Rosaceae*) (b).

Por otra parte, el éster acetato de (*E*)-2-hexenilo también es un compuesto del grupo “compuestos volátiles de hojas verdes” que son emitidos por las hojas de las plantas cuando éstas sufren algún tipo de daño, ya sea mecánico o por el ataque de

herbívoros (Fall y colab., 1999; Peñuelas y colab., 2005; Dudareva y colab., 2013). La biosíntesis de estos compuestos se produce a través de la vía de la lipoxigenasa (véase Capítulo 2).

## **4.2. Antecedentes de las reacciones de los COVs de interés iniciados por los principales oxidantes atmosféricos. Estudios cinéticos y de distribución de productos**

### **4.2.1. Monoterpenos**

**$\beta$ -ocimeno:** La cinética en fase gaseosa para la reacción iniciada por radicales OH del  $\beta$ -ocimeno ha sido previamente estudiada por Atkinson y colab. (1986) a 294 K y presión atmosférica. La constante de velocidad obtenida por estos autores fue  $k=(2,50 \pm 0,19) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Los experimentos se realizaron utilizando el método relativo en una cámara de teflón, donde los compuestos fueron monitoreados a través de cromatografía gaseosa con detección por ionización de llama (CG-FID, del inglés *Flame Ionization Detector*). Además, Grimsrud y colab. (1971) han determinado la constante de velocidad para la misma reacción a 301 K en un estudio semi-cuantitativo. Estos autores obtuvieron una constante de velocidad  $k= 3,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Por otra parte, la constante de velocidad de la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno ha sido estudiada en función de la temperatura en el intervalo de 313–423 K por Kim y colab. (2011). La expresión de Arrhenius propuesta por estos autores es  $k= 4,35 \times 10^{-11} \exp^{[(579 \pm 59)/T]} (\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1})$ . La reacción fue estudiada a través del método relativo en una cámara de cuarzo donde los compuestos fueron analizados por cromatografía gaseosa con detección por espectrometría de masas (CG-EM).

Existen tres estudios cinéticos experimentales de la reacción de  $\beta$ -ocimeno con moléculas de  $\text{O}_3$ . Atkinson y colab. (1990a) han estudiado esta reacción en una cámara de teflón a 296 K y 740 Torr donde los reactantes fueron analizados por CG-FID. Dichos autores utilizaron el método de velocidades relativas y obtuvieron un valor de constante de velocidad de  $k= (5,56 \pm 0,85) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Por otra parte, Witter y colab. (2002) han determinado la constante de velocidad relativa para la misma reacción a 295 K y a 100 mbar en un tubo de flujo acoplado a CG-FID como sistema de detección. Estos autores obtuvieron un valor de la constante de velocidad de  $k= (5,5 \pm 0,8) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . En otro estudio cinético realizado por Kim y colab. (2011)



se determinó la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura en el intervalo 298–318 K. La expresión de Arrhenius obtenida fue  $k = 3,15 \times 10^{-15} \exp^{[-(626 \pm 110)/T]}$  ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Los experimentos se realizaron en una cámara de cuarzo acoplada a un espectrómetro de masas (EM). De manera complementaria, se ha realizado un estudio teórico de la reacción de  $\beta$ -ocimeno con moléculas de  $\text{O}_3$  a través la teoría del orbital molecular (Sun y colab., 2011), proponiendo el mecanismo de reacción en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NO}$ . Los autores informaron las constantes de velocidad para las reacciones elementales en el intervalo de temperatura 200–800 K.

Por otra parte, la reacción de  $\beta$ -ocimeno con radicales  $\text{NO}_3$  fue estudiada por Atkinson y colab. (1985), donde obtuvieron una constante de velocidad de  $k = (2,4 \pm 0,6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  a 294 K y presión atmosférica. La reacción se analizó mediante el método relativo y los reactantes fueron monitoreados por CG-FID.

Paralelamente, se han llevado a cabo varios estudios de identificación de los productos de reacción de  $\beta$ -ocimeno con los oxidantes atmosféricos, principalmente con radicales OH y con moléculas de  $\text{O}_3$ . La distribución de los productos de reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno, en presencia de  $\text{NO}$ , fue estudiada por Reissell y colab. (1999, 2002). Los experimentos se realizaron en una cámara de teflón utilizando distintas técnicas de análisis, como CG-FID, CG-EM y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, del inglés *Fourier Transform InfraRed*). Los autores observaron la formación de acetona y 4-metil-3,5-hexadienal con rendimientos molares de (18–20)% y < 2%, respectivamente. El compuesto 4-metil-3,5-hexadienal es el co-producto con la acetona y su escasa formación fue atribuida a la reacción del intermediario 1,2-hidroalcoxilo, el cual es formado por la adición del radical OH al grupo  $[-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$  de la estructura del monoterpeno. Este intermediario reaccionaría con  $\text{O}_2$  o se llevaría a cabo la isomerización del mismo conduciendo a productos polifuncionales.

Por otra parte, Reissell y colab. (1999) han determinado el rendimiento de formación de acetona (21–25) % como producto de reacción del  $\beta$ -ocimeno con moléculas de  $\text{O}_3$  a 298 K y presión atmosférica. Estos autores estudiaron la reacción en una cámara de teflón empleando CG-EM y CG-FID como sistemas de análisis. La acetona es uno de los compuestos carbonílicos cuya formación es más probable en la ozonólisis, debido a la adición del  $\text{O}_3$  al doble enlace del grupo  $[-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$  de la estructura del  $\beta$ -ocimeno. En un estudio subsiguiente, Reissell y colab. (2002) no solo

confirmaron el rendimiento de acetona (24%) para la reacción en cuestión, sino también cuantificaron el 4-metil-3,5-hexadienal con un rendimiento molar de 33%. Este último compuesto carbonílico también se formaría debido a la adición del O<sub>3</sub> al doble enlace del grupo  $[-CH=C(CH_3)_2]$  de la estructura del monoterpeno.

**Canfeno:** A continuación se presentan los estudios cinéticos informados en literatura sobre las reacciones del canfeno con los distintos oxidantes troposféricos. Atkinson y colab. (1990b) han determinado las constantes de velocidad a 296 K y presión atmosférica para las reacciones de canfeno con radicales OH, radicales NO<sub>3</sub> y con moléculas de O<sub>3</sub>, siendo los valores de las mismas:  $k_{OH} = (5,33 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{NO_3} = (6,54 \pm 0,16) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $k_{O_3} = (9,0 \pm 1,7) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Estos experimentos se llevaron a cabo en una cámara de teflón con CG-FID. Las constantes de velocidad para las reacciones de canfeno con los radicales OH y NO<sub>3</sub> se determinaron a través del método relativo, mientras que, la constante de velocidad para la reacción de ozonólisis se determinó a través del método absoluto. El decaimiento de la concentración de O<sub>3</sub> se monitoreó a través de un detector de quimiluminiscencia. Además, Peeters y colab. (2007) han estimado la constante de velocidad de la reacción de radicales OH con canfeno usando relaciones de estructura-reactividad donde obtuvieron un valor de constante de velocidad de  $5,95 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Por otra parte, Johnson y colab. (2000) han determinado la constante de velocidad para la reacción del canfeno con moléculas de O<sub>3</sub> a 298 K y 760 Torr donde el valor de la constante de velocidad obtenido por estos autores fue  $k = (4,5 \pm 0,5) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Las reacciones se llevaron a cabo en una cámara estática en combinación con CG-FID como sistema de análisis a través del método cinético relativo. Además, la ozonólisis del canfeno ha sido estudiada por métodos computacionales por Oliveira y Bauerfeldt (2012, 2015). En el trabajo de Oliveira y Bauerfeldt (2012), la reacción fue estudiada utilizando la teoría del funcional de la densidad, y la constante de velocidad obtenida a 298 K fue  $k = 1,12 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Sin embargo, en el trabajo más reciente de estos autores (Oliveira y Bauerfeldt, 2015) la constante de velocidad informada para la ozonólisis del canfeno fue de  $4,61 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 298 K. Este estudio se basó en investigar el estado de transición variacional utilizando el método de variación microcanónica.

Varios trabajos han sido publicados respecto a la distribución de los productos formados en la reacción del canfeno con los distintos oxidantes troposféricos. Así, Jay y Stieglitz (1989) han identificado los productos de la ozonólisis del canfeno en presencia de SO<sub>2</sub>. Los experimentos fueron llevados a cabo a 40 °C en un reactor de vidrio utilizando CG-EM como sistema de detección. En este trabajo, los autores observaron la formación de una cetona bi-cíclica canfenilona (3,3-dimetilbicyclo[2.2.1]heptan-2-ona) y una lactona (6,6-dimetil-2-metileno-ε-caprolactona). Los autores no determinaron los rendimientos de estos productos, sino la relación entre canfenilona/lactona a medida que incrementaban la concentración de SO<sub>2</sub>. De esta manera, observaron que la relación entre estos dos compuestos fue de 1:1 en ausencia de SO<sub>2</sub>, aumentando a 4:1 para 0,2 mg/10 L de SO<sub>2</sub> y finalmente, la relación fue de 8:1 para 0,4 mg/10 L de SO<sub>2</sub>. De esta manera, los autores confirmaron que los birradicales de Criegee participan en la oxidación del SO<sub>2</sub>, debido a la mayor producción de canfenilona deriva de la reacción del birradical con SO<sub>2</sub>.

Por otra parte, Hakola y colab. (1994) han estudiado los productos de la reacción de los radicales OH con canfeno, en presencia de NO, y de la reacción de moléculas de O<sub>3</sub> con canfeno a 297 K y 740 Torr. Los productos cuantificados fueron canfenilona y 6,6-dimetil-2-metileno-ε-caprolactona, cuyos rendimientos fueron menores a 2% para ambos compuestos en la reacción con radicales OH, mientras que, los rendimientos fueron de 36% y 20%, respectivamente, para la reacción de ozonólisis. Estos experimentos fueron llevados a cabo en una cámara de teflón donde se utilizó CG-EM y CG-FTIR para la identificación de los productos y CG-FID para su cuantificación. Además, Reissell y colab. (1999) han obtenido el rendimiento de acetona (37–39) % como producto de reacción de radicales OH con canfeno a 298 K y 740 Torr. Los autores emplearon una cámara de teflón y como sistema de detección utilizaron CG-FID y CG-EM. Finalmente, Oliveira y Bauerfeldt (2012) han determinado en su estudio teórico de la reacción de ozonólisis del canfeno los rendimientos de los productos de reacción canfenilona (62%) y 6,6-dimetil-2-metileno-ε-caprolactona (38%), usando el método y base B3LYP/6-31+G(2d,2p).

En esta tesis se presentarán estudios cinéticos para las reacciones de β-ocimeno y canfeno con radicales OH en el intervalo de temperatura 288–311 K y a una presión total de 760 Torr. Además, se presentarán estudios cinéticos para las reacciones de estos monoterpenos con moléculas de O<sub>3</sub> en el intervalo de temperatura 288–311 K y 750

Torr de presión total. Asimismo, se presentarán las constantes de velocidad a 298 K para la reacción de estos monoterpenos con átomos de Cl y se presentarán las distribuciones de los productos de reacción a 298 K y 760 Torr para ambos monoterpenos debido a sus reacciones con radicales OH, en presencia y ausencia de NO<sub>x</sub>, respectivamente. De manera complementaria, se presentarán las distribuciones de los productos para las reacciones de estos monoterpenos con moléculas de O<sub>3</sub> a 298 K y 750 Torr. Todos estos estudios se llevaron a cabo en una cámara de paso múltiple acoplada a un espectrofotómetro FTIR.

Los resultados de los estudios cinéticos de β-ocimeno con radicales OH y con moléculas de O<sub>3</sub>, respectivamente, se compararán con los datos de literatura y complementarán los datos ya existentes al utilizar un sistema experimental diferente. Mientras que, los resultados de la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura para la reacción de canfeno con radicales OH y con moléculas de O<sub>3</sub>, respectivamente, constituyen el primer estudio cinético en estas condiciones hasta ahora informados para estas reacciones. En cuanto al estudio de productos, esta tesis aporta por primera vez la detección de varios productos no identificados o cuantificados previamente para las reacciones de β-ocimeno con radicales OH en presencia de NO<sub>x</sub>, y el estudio de esta reacción en ausencia de NO<sub>x</sub>. En tanto que, el estudio de los productos de las reacciones de canfeno con radicales OH y moléculas de O<sub>3</sub> complementa los datos informados hasta el momento en literatura. Por otra parte, los estudios cinéticos de las reacciones de β-ocimeno y canfeno con átomos de Cl son los primeros informados para estas reacciones. Por lo tanto, desde una perspectiva general los estudios de las reacciones de los monoterpenos de esta tesis aportarán nuevos datos cinéticos y de distribución de productos, además, de complementar los ya existentes necesarios para el modelado atmosférico de distintos escenarios.

#### **4.2.2. Compuestos oxigenados**

En esta sección se presentarán los antecedentes de estudios cinéticos y de distribución productos en fase gaseosa de los compuestos C7-C9 2-alquenes ((*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal), éster acetato de (*E*)-2-hexenilo y cetona 4-metil-3-penten-2-ona con los principales oxidantes troposféricos.

**C7-C9 2-alquenes:** La reacción del (*E*)-2-heptenal con radicales OH ha sido estudiada a 298 K, en un intervalo de presión de 100–400 Torr por Albaladejo y colab.,

(2002) utilizando la técnica fotólisis de láser pulsada con fluorescencia inducida por láser (PLP-LIF, del inglés *pulsed laser photolysis/laser-induced fluorescence*), donde obtuvieron un valor de constante de velocidad de  $(2,45 \pm 0,30) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , que resultó independiente de la presión. Para la misma reacción, Davis y colab., (2007) han obtenido la siguiente dependencia de la constante de velocidad con la temperatura  $k = (9,7 \pm 1,5) \times 10^{-12} (\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}) \exp^{[(450 \pm 20)/T]}$  en el intervalo de 244–374 K y en el intervalo de presión de 23–150 Torr, utilizando la técnica PLP-LIF. Mientras que, las constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal a 298 K y presión atmosférica han sido determinadas por Gao y colab., (2009), siendo los valores de dichas constantes de velocidad  $(4,05 \pm 0,25) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $(4,35 \pm 0,30) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Los autores realizaron los experimentos utilizando la técnica del método relativo en una cámara de tedlar y CG-EM como sistema de monitoreo de los reactantes.

En cuanto a las reacciones de estos aldehídos con radicales NO<sub>3</sub>, Cabañas y colab. (2001) han determinado la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura en el intervalo 298–433 K para la reacción de (*E*)-2-heptenal con radicales NO<sub>3</sub>, donde obtuvieron la siguiente expresión de Arrhenius  $k = (0,8 \pm 0,2) \times 10^{-12} \exp^{[-(632 \pm 47)/T]} (\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1})$ . Los experimentos se realizaron en un tubo de flujo acoplado a fluorescencia inducida por láser (LIF) en el intervalo de presión 0,9–1,1 Torr. Mientras que, Zhao y colab., (2011) han determinado la constante de velocidad a 295 K y a presión atmosférica para la reacción (*E*)-2-heptenal con radicales NO<sub>3</sub>,  $k = (1,36 \pm 0,29) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Las reacciones fueron llevadas a cabo en un tubo de flujo de vidrio utilizando el método relativo donde el monitoreo de los reactantes se realizó a través de un espectrómetro de masas (EM). Además, Kerdouci y colab., (2012) han obtenido la constante de velocidad  $k = (5,3 \pm 1,6) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para esta reacción a 204 K y presión atmosférica y la constante de velocidad para la reacción de (*E*)-2-octenal con radicales NO<sub>3</sub>  $k = (5,6 \pm 2,3) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Estos experimentos fueron realizados utilizando la técnica absoluta en un reactor de Pyrex acoplado a un espectrofotómetro FTIR y a un espectrofotómetro UV-visible.

Por otra parte, Rayez y colab. (2014) realizaron un estudio teórico sobre la reactividad del radical NO<sub>3</sub> con (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y otros 2-alquenes. En este estudio confirmaron que las constantes de velocidad para estas reacciones no se ven

influenciadas por la longitud de la cadena carbonada y demostraron que la vía dominante en la reacción de estos 2-alquenos con radical  $\text{NO}_3$  es la de abstracción del hidrógeno del grupo carbonilo. Esta vía ocurre en un 81% para el (*E*)-2-heptenal y en un 85% para el (*E*)-2-octenal, mientras que las adiciones en la posición  $\alpha$  y  $\beta$  son vías minoritarias con aproximadamente 5% y 11%, respectivamente.

Para las reacciones iniciadas por átomos de Cl, solo se ha informado la constante de velocidad de  $(2,40 \pm 0,29) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para la reacción con (*E*)-2-heptenal a 298 K y presión atmosférica (Rodríguez y colab., 2005). Los experimentos fueron realizados en una cámara de teflón con detección por CG-FID utilizando el método relativo.

Por otra parte, los estudios de productos de reacción de estos aldehídos con los oxidantes atmosféricos han sido escasamente desarrollados. Kerdouci y colab., (2012) han identificado los productos de las reacciones de radicales  $\text{NO}_3$  con (*E*)-2-heptenal y (*E*)-2-octenal determinando que los principales productos observados fueron los compuestos peroxi-nitratos insaturados.

**Éster acetato de (*E*)-2-hexenilo:** Existe un único estudio reportado acerca de la cinética y de la distribución de los productos de la reacción del éster acetato de (*E*)-2-hexenilo iniciada por moléculas de  $\text{O}_3$  realizado por Grosjean y colab. (1996). Los autores obtuvieron una constante de velocidad de  $(2,18 \pm 0,28) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 288 K y 760 Torr. Los experimentos cinéticos fueron realizados en una cámara de teflón, donde el decaimiento de la concentración de  $\text{O}_3$  se analizó a través de espectroscopía ultravioleta. Los productos de la reacción de ozonólisis fueron: butanal (47,3%), acetato de 1-oxoetilo (58,3%), glioxal (20,9 %), propanal (10,2 %), 2-oxobutanal (9,1%) y acetaldehído (3,9%), los cuales fueron derivatizados con dinitrofenilhidrazina (DNPH) y analizados por cromatografía líquida con detector UV-visible y cromatografía líquida con detección por espectrometría de masas (EM).

**Cetona 4-metil-3-penten-2-ona:** para este compuesto, la única reacción estudiada hasta el momento es la de ozonólisis realizada por Sato y colab. (2004). Estos autores determinaron una constante de velocidad de  $(8,3 \pm 1,1) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 298 K y 101 kPa. Los experimentos fueron llevados a cabo utilizando el método de velocidades relativas en una cámara que posee un recubrimiento del co-polímero perfluoroetileno-perfluoroalquil vinil éter, acoplada a un espectrofotómetro FTIR para el monitoreo de los reactantes.

En esta tesis se presentarán las constantes de velocidad a 298 K y 750 Torr de las reacciones de los C7-C9 2-alquenos con moléculas de O<sub>3</sub>. Además, se identificarán y cuantificarán los productos de la reacción de ozonólisis de los aldehídos mencionados y determinarán constantes de velocidad para las reacciones de acetato de (*E*)-2-hexenilo con radicales OH y con átomos de Cl a 298 K y 760 Torr. Asimismo, se informarán las constantes de velocidad determinadas para las reacciones de 4-metil-3-penten-2-ona con radicales OH y con átomos de Cl a 298 K y 760 Torr. De esta manera, se aportarán nuevos datos cinéticos para todos estos compuestos oxigenados polifuncionales y se presentarán los primeros estudios de distribución de los productos de ozonólisis para los aldehídos insaturados en estudio.

### 4.3. Bibliografía

Albaladejo, J.; Ballesteros, B.; Jiménez, E.; Martín, P. y Martínez, E. A PLP-LIF kinetic study of the atmospheric reactivity of a series of C4–C7 saturated and unsaturated aliphatic aldehydes with OH. *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 3231–3239

Arimura, G.-i.; Huber, D. P. W. y Bohlmann, J. Forest tent caterpillars (*Malacosoma disstria*) induce local and systemic diurnal emissions of terpenoid volatiles in hybrid poplar (*Populus trichocarpa* × *deltoides*): cDNA cloning, functional characterization, and patterns of gene expression of (–)-germacrene D synthase, *PtdTPS1*. *Plant J.* **2004**, 37, 603–616

Atiama-Nurbel, T; Quilici, S.; Boyer, E.; Deguine, J.-P.; Glenac, S. y Bialecki, A. Volatile constituents of *Cucumis sativus*: Differences between five tropical cultivars. *Chem. Nat. Compd.* **2015**, 51, 4, 771-775

Atkinson, R.; Aschmann, S. M. y Arey, J. Rate constants for the gas-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub> with sabinene and camphene at 296 ± 2 K. *Atmos. Environ. Part A.* **1990b**, 24, 2647–2654

Atkinson, R.; Aschmann, S. M. y Pitts, Jr., J. N. Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of monoterpenes at 294 ± 1 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1986**, 18, 287–299

Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Winer, A. M. y Pitts, Jr., J. N. Kinetics and atmospheric implications of the gas-phase reactions of NO<sub>3</sub> radicals with a series of monoterpenes and related organics at 294 ± 2 K. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, 19, 159–163

Atkinson, R.; Hasegawa, D. y Aschmann, S. M. Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes and related compounds at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1990a**, 22, 871–887

- Byers, K. J. R. P.; Vela, J. P.; Peng, F.; Riffell, J. A. y Bradshaw, H. D. Floral volatile alleles can contribute to pollinator-mediated reproductive isolation in monkeyflowers (*Mimulus*). *Plant J.* **2014**, 80, 1031-1042
- Cabañas, B.; Salgado, S.; Martin, P.; Baeza, M. T. y Martínez, E. J. Night-time atmospheric loss process for unsaturated aldehydes: reaction with NO<sub>3</sub> radicals. *Phys. Chem. A.* **2001**, 105, 4440–4445
- Cahill, T. M. y Okamoto, R. A. Emissions of acrolein and other aldehydes from biodiesel-fueled heavy-duty vehicles. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 8382-8388
- Davis, M. E.; Gilles, M. K.; Ravishankara, A. R. y Burkholder, J. B. Rate coefficients for the reaction of OH with (*E*)-2-pentenal, (*E*)-2-hexenal, and (*E*)-2-heptenal. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9 2240–2248
- Dudareva, N.; Klempien, A.; Muhlemann, J. y Kaplan, I. Biosynthesis, function and metabolic engineering of plant volatile organic compounds. *New Phytol.* **2013**, 198, 16–32
- Fall, R.; Karl, T.; Hansel, A.; Jordan, A. y Lindinger, W. Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *J. Geophys. Res.* **1999**, 104, 13, 15963–15974
- Gao, T.; Andino, J. M.; Rivera, C. C. y Márquez, M. F. Rate constants of the gas-phase reactions of OH radicals with *trans*-2-hexenal, *trans*-2-octenal, and *trans*-2-nonenal. *Int. J. Chem. Kinet.* **2009**, 41, 483–489
- Grimsrud, E. P.; Westberg, H. H. y Rasmussen, R. A. Atmospheric reactivity of monoterpene hydrocarbons, NO<sub>x</sub> photo-oxidation y ozonólisis. *Int. J. Chem. Kinet. Symp.* **1975**, 1, 183–195
- Grosjean, E.; Grosjean, D. y Seinfeld, J. H. Gas-phase reaction of ozone with *trans*-2-hexenal, *trans*-2-hexenyl acetate, ethylvinyl ketone, and 6-methy-5-hepten-2-one. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, 28, 373–382
- Guillén, M. D. y Uriarte, P. Aldehydes contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: Presence of toxic oxygenated  $\alpha$ ,  $\beta$  unsaturated aldehydes. *Food Chem.* **2012**, 131, 915–926
- Hakola, H.; Arey, J.; Aschmann, S. M. y Atkinson, R. Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes. *J. Atmos. Chem.* **1994**, 18, 75–102
- Jay, K. y Stieglitz, L. Gas phase ozonolysis of camphene in the presence of SO<sub>2</sub>. *Atmos. Environ.* **1989**, 23, 6, 1219–1221
- Johnson, D.; Rickard, A. R.; McGill, C. D. y Marston, G. OH- and O<sub>3</sub>-initiated atmospheric degradation of camphene: temperature dependent rate coefficients, product yields and mechanisms. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 323–328



- Kim, D.; Stevens, P. S. y Hites, R. Rate constants for the gas-phase reactions of OH and O<sub>3</sub> with  $\beta$ -ocimene,  $\beta$ -myrcene, and  $\alpha$ - and  $\beta$ -farnesene as a function of temperature. *J. Phys. Chem. A*. **2011**, 115, 4, 500–506
- Kerdouci, J.; Picquet-Varrault, B.; Durand-Jolibois, R.; Gaimoz, C. y Doussin, J. F. An experimental study of the gas-phase reactions of NO<sub>3</sub> radicals with a series of unsaturated aldehydes: *trans*-2-hexenal, *trans*-2-heptenal, and *trans*-2-octenal. *J. Phys. Chem. A*. **2012**, 116, 41, 10135–10142
- Knudsen, J. T.; Eriksson, R.; Gershenzon, J. y Ståhl, B. Diversity and distribution of floral scent. *Bot. Rev.* **2006**. 72,1, 1–120
- Komenda, M. y Koppmann, R. Monoterpene emissions from Scots pine (*Pinus sylvestris*): Field studies of emission rate variabilities. *J. Geophys. Res.* **2002**, 107, D13, 4161
- Loreto, F.; Nacetti, P.; Graverini, A. y Mannozi, M. Emission and content of monoterpenes in intact and wounded needles of the Mediterranean Pine, *Pinus pinea*. *Funct. Ecol.* **2000**, 14, 589–595
- Moukhtar, S.; Couret, C.; Rouil, L. y Simon, V. Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) emissions from *Abies alba* in a French forest. *Sci. Total Environ.* **2006**, 354, 232–245
- Noe, S. M.; Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Loreto, F. y Niinemets, Ü. Emissions of monoterpenes linalool and ocimene respond differently to environmental changes due to differences in physico-chemical characteristics. *Atmos. Environ.* **2006**, 40, 4649–4662
- Oliveira, R. C. d. M. y Bauerfeldt, G. F. Thermochemical analysis and kinetics aspects for a chemical model for camphene ozonolysis. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 134306
- Oliveira, R. C. d. M. y Bauerfeldt, G. F. Ozonolysis reactions of monoterpenes: a variational transition state investigation. *J. Phys. Chem. A*. **2015**, 119, 2802–2812
- Peeters, J.; Boullart, W. ; Pultau, V.; Vandenberg, S. y Vereecken, L. Structure-Activity Relationship for the addition of OH to (poly)alkenes: site-specific and total rate constants. *J. Phys. Chem. A*. **2007**, 111, 1618–1631
- Peñuelas, J.; Filella, I.; Stefanescu, C. y Lluisià, J. Caterpillars of *Euphydryas aurinia* (Lepidoptera: Nymphalidae) feeding on *Succisa pratensis* leaves induce large foliar emissions of methanol. *New Phytol.* **2005**, 167, 851–857
- Petersen, M. A.; Poll, L. y Larsen, L. M. Comparison of volatiles in raw and boiled potatoes using a mild extraction technique combined with GC odour profiling and GC-MS. *Food Chem.* **1998**, 61, 4, 461–466
- Piesik, D.; Wenda-Piesik, A.; Krasińska, A.; Wrzesińska, D. y Delaney, K. J. Volatile organic compounds released by *Rumex confertus* following *Hypera rumicis* herbivory and weevil responses to volatiles. *J. Appl. Entomol.* **2016**, 140, 308–316

Pybus, D. y Sell, C. *The chemistry of fragrances*. Royal Society of Chemistry. Thomas Graham House, UK. **1999**

Rayez, M. T.; Rayez, J. C.; Kerdouci, J. y Picquet-Varrault, B. Theoretical study of the gas-phase reactions of NO<sub>3</sub> radical with a series of *trans*-2-unsaturated aldehydes: from acrolein to *trans*-2-octenal. *J. Phys. Chem. A*. **2014**, 118, 5149–5155

Reissell, A.; Aschmann, S.M.; Atkinson, R. y Arey, J. Products of the OH radical-and O<sub>3</sub>-initiated reactions of myrcene and ocimene. *J. Geophys. Res.* **2002**, 107, D12, 4138

Reissell, A.; Harry, C.; Aschmann, S.M.; Atkinson, R. y Arey, J. Formation of acetone from the OH radical- and O<sub>3</sub>-initiated reactions of a series of monoterpenes. *J. Geophys. Res.* **1999**, 104, D11, 13869–13879

Rodríguez, D.; Rodríguez, A.; Notario, A.; Aranda, A.; Díaz-de-Mera, Y. y Martínez, E. Kinetic study of the gas-phase reaction of atomic chlorine with a series of aldehydes. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, 5, 3433–3440.

Sato, K.; Klotz, B.; Taketsugu, T. y Takayanagi, T. Kinetic measurements for the reactions of ozone with crotonaldehyde and its methyl derivatives and calculations of transition-state theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 3969–3976

Shao, M.; Czapiewski, K. V.; Heiden, A. C.; Kobel, K.; Komenda, M.; Koppmann, R. y Wildt, J. Volatile organic compound emissions from Scots pine: Mechanisms and description by algorithms. *J. Geophys. Res.* **2001**, 106, 17, 20483–20491

Shimoda, T.; Nishihara, M.; Ozawa, R.; Takabayashi, J. y Arimura, G.-i. The effect of genetically enriched (E)- $\beta$ -ocimene and the role of floral scent in the attraction of the predatory mite *Phytoseiulus persimilis* to spider mite-induced volatile blends of torenia. *New Phytol.* **2012**, 193, 1009–1021

Staudt, M. y Bertin, N. Light and temperature dependence of the emission of cyclic and acyclic monoterpenes from holm oak (*Quercus ilex* L.) leaves. *Plant Cell Environ.* **1998**, 21, 385–395

Staudt, M.; Bertin, N.; Frenzel, B. y Seufert, G. Seasonal variation in amount and composition of monoterpenes emitted by Young *Pinus pinea* trees-implications for emission modeling. *J. Atmos. Chem.* **2000**, 35, 77–99

Stevens, P. F. *Angiosperm Phylogeny Website*. Version 12, July **2012**. <http://www.mobot.org/MOBOT/research/APweb/>

Sun, X.; Bai, J.; Zhao, Y.; Zhang, C.; Wang, Y. y Hun, J. Chemical mechanism and kinetics study on the ocimene ozonolysis reaction in atmosphere. *Atmos. Environ.* **2011**, 45, 6197–6203

- Trukhin, A.; Kruchkov, F.; Hansen, L. K.; Kallenborn, R.; Kiprianova, A. y Nikiforov, V. Toxaphene chemistry: Separation and characterisation of selected enantiomers of the Polychloropinene mixtures. *Chemosphere*. **2007**, 67, 1695–1700
- Vallianou, I.; Peroulis, N.; Pantazis, P. y Hadzopoulou-Cladaras, M. Camphene, a plant-derived monoterpene, reduces plasma cholesterol and triglycerides in hyperlipidemic rats independently of HMG-CoA reductase activity. *PLoS ONE*, **2011**, 6, 11, 20516.
- Werkhoff, P.; Günter, M.; Krammer, G.; Sommer, H. y Kaulen, J. Vacuum headspace method in aroma research: flavor chemistry of yellow passion fruits. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46, 1076–1093
- Witter, M.; Berndt, T.; Böge, O.; Stratmann, F. y Heintzenberg, J. Gas-phase ozonolysis: rate coefficients for a series of terpenes and rate coefficients and OH yields for 2-methyl-2-butene and 2,3-dimethyl-2-butene. *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, 34, 394–403
- Zhao, Z.; Husainy, S. y Smith, G. D. Kinetics studies of the gas-phase reactions of NO<sub>3</sub> radicals with series of 1-alkenes, dienes, cycloalkenes, alkenols, and alkenals. *J. Phys. Chem. A*. **2011**, 115, 44, 12161–12172
- Zhu, JianCai; Chen, Feng; Wang, LingYing; Niu, YunWei ;Chen, HeXing; Wang, HongLin y ZuoBing Xiao. Characterization of the key aroma volatile compounds in cranberry (*Vaccinium macrocarpon* Ait.) using Gas Chromatography–Olfactometry (GC-O) and Odor Activity Value (OAV). *J. Agric. Food Chem.* **2016**, 64, 24, 4990–4999

# **CAPÍTULO 5**

## **Objetivos y Metodología**

## 5. Objetivos y Metodología

### 5.1. Objetivos del trabajo

A partir de los fundamentos, antecedentes y la importancia de las reacciones a estudiar presentados en los capítulos anteriores, se proponen para esta tesis los siguientes objetivos.

#### 5.1.1 Objetivo General

Estudiar la cinética y los mecanismos de la degradación oxidativa en fase gaseosa de compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVBs) iniciada por radicales hidroxilo (OH), átomos de cloro (Cl) y moléculas de ozono (O<sub>3</sub>) en distintas condiciones atmosféricas.

#### 5.1.2. Objetivos Específicos

**1-**Determinar las constantes de velocidad de las reacciones de los monoterpenos  $\beta$ -ocimeno y canfeno con radicales OH y moléculas de O<sub>3</sub> en el intervalo de temperatura 288–311 K, y con átomos de Cl a 298 K y presión atmosférica.

**2-**Identificar y cuantificar los productos de las reacciones de  $\beta$ -ocimeno y canfeno iniciada por radicales OH en presencia y ausencia de NO<sub>x</sub>, y de las reacciones con moléculas de O<sub>3</sub> a 298 K y presión atmosférica.

**3-**Proponer los mecanismos de degradación de las reacciones  $\beta$ -ocimeno y canfeno debido a la reacción con radicales OH en presencia y ausencia de NO<sub>x</sub>, y de las reacciones con moléculas de O<sub>3</sub> en ausencia de NO<sub>x</sub>.

**4-**Determinar las constantes de velocidad de las reacciones de los aldehídos insaturados de cadena larga (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal con moléculas de O<sub>3</sub> a 298 K y presión atmosférica.

**5-**Identificar y cuantificar los productos de las reacciones de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal con moléculas de O<sub>3</sub> a 298 K y presión atmosférica.

**6-**Proponer los mecanismos de degradación de las reacciones de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal iniciadas por moléculas O<sub>3</sub> a 298 K y presión atmosférica

**7-**Determinar las constantes de velocidad de las reacciones de los compuestos oxigenados acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona con radicales OH y átomos de Cl a 298 K y presión atmosférica.

8-Analizar la reactividad de los compuestos estudiados y de sus productos de oxidación frente a la adición electrofílica de los diversos oxidantes atmosféricos (OH, O<sub>3</sub> y Cl), mediante relaciones de estructura-reactividad y comparación con estudios previos de literatura.

9-Evaluar el impacto atmosférico de las reacciones en estudio mediante los tiempos de vida atmosféricos y las implicancias de sus distintas vías de degradación a través de los productos de reacción identificados.

## **5.2. Metodología del trabajo**

### **5.2.1. Equipamiento experimental**

#### **5.2.1.1. Cámaras de simulación atmosférica.**

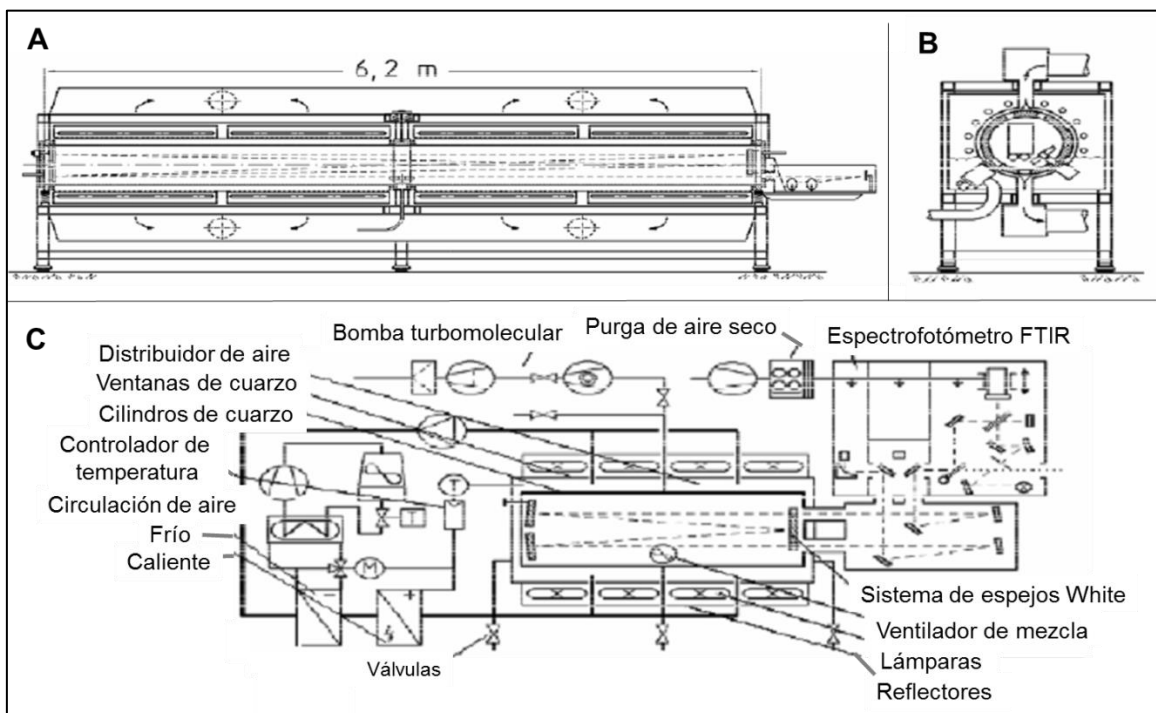
Para el estudio de las reacciones se utilizaron diferentes tipos de cámaras donde se simulan las condiciones atmosféricas. Estas pueden construirse de distintos tipos de materiales y capacidades variadas. Por otra parte, los sistemas de detección pueden o no estar acoplados a las mencionadas cámaras, estos involucran a una gran diversidad de equipos, los cuales se utilizan según el propósito de estudio. En este trabajo de tesis fueron empleados dos cámaras de simulación atmosféricas, con dos sistemas de detección distintos: espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y la cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (GC-FID). A continuación se describirán las características de estas cámaras y de los sistemas de detección utilizados.

##### **5.2.1.1.1. Cámara de simulación atmosférica de paso múltiple de cuarzo**

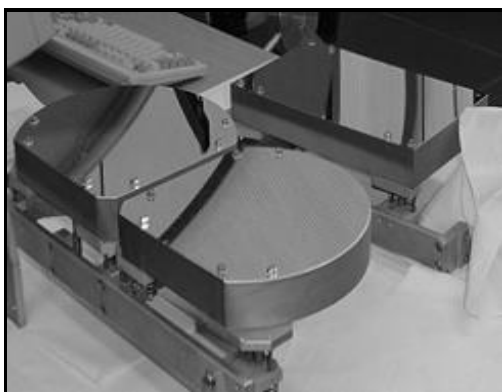
En esta tesis se utilizó una cámara de paso múltiple de cuarzo acoplada a un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), lo cual permite monitorear las reacciones *in situ*. La cámara está constituida por dos cilindros de cuarzo acoplados con una longitud total de 6,2 m, 0,47 m de diámetro interno y 5 mm de espesor de pared. La cámara de 1080 L de capacidad, opera a una presión máxima de 1000 mbar y tiene un sistema para regular la temperatura dentro de la misma en el intervalo de 288–313 K. En la Figura 5.1 se presenta el esquema de esta cámara con sus componentes. La cámara está rodeada por dos tipos de lámparas dispuestas en paralelo, 32 lámparas de cada tipo, que emiten a una longitud de onda ( $\lambda$ ) máxima de 360 nm (Philips TL 0,5 W) y otras que emiten a 254 nm (Philips TUV 40 W).

En los extremos interiores de la cámara están ubicados espejos de reflexión múltiple tipo “White” como los presentados en la Figura 5.2, los cuales posibilitan un gran número de reflexiones de la radiación infrarroja (IR) y en consecuencia, el paso óptico se incrementa a 484,7 m, esto permite trabajar con concentraciones muy bajas de los COVs (concentraciones aproximadas a 1 ppm) simulando condiciones de la atmósfera real.

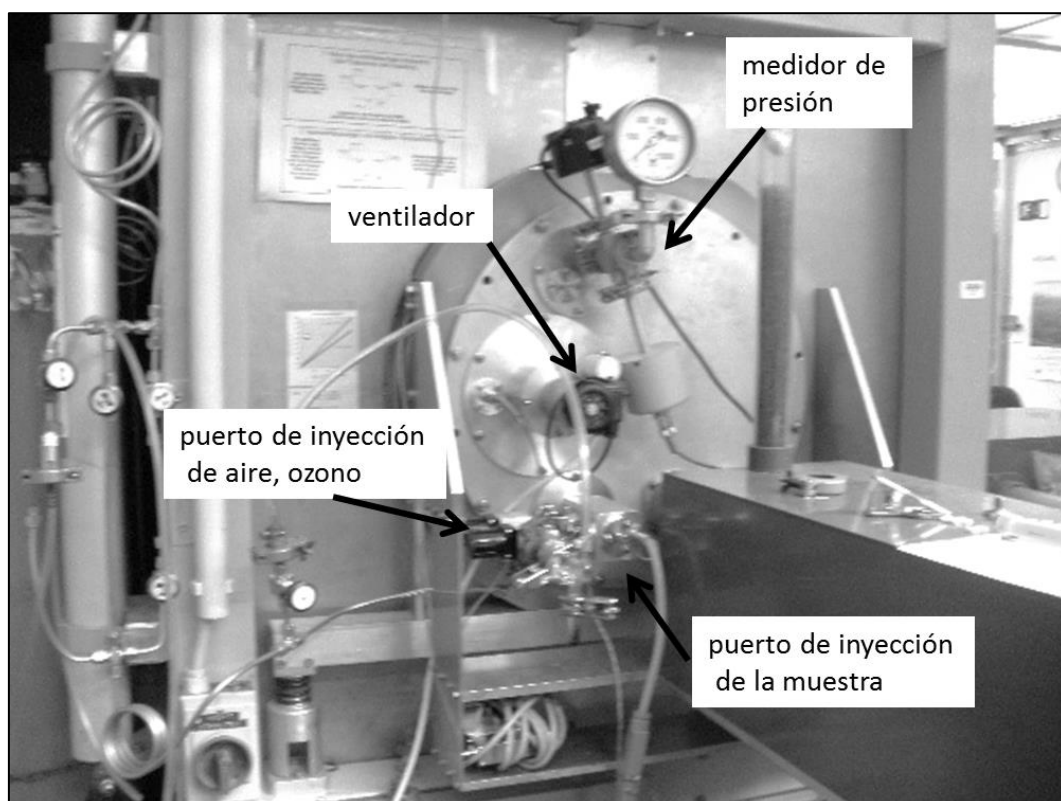
La cámara posee una bomba turbomolecular para el evacuado de los gases, la cual permite alcanzar condiciones de vacío menores a  $10^{-3}$  mbar. Además, posee dos ventiladores de teflón que permiten homogeneizar los reactantes. Los gases son introducidos a través de puertos de inyección ubicados en los extremos. También, en uno de estos extremos están ubicados los medidores de presión y temperatura como se muestran en la Figura 5.3.



**Figura 5.1.** Esquema de la cámara de simulación atmosférica de paso múltiple de cuarzo de 6,2 m con detección por espectroscopía FTIR *in situ*. **A** vista transversal, **B** vista frontal y **C** vista superior con los componentes de la misma.



**Figura 5.2.** Espejos de reflexión “White” (Barnes y colab., 1994)

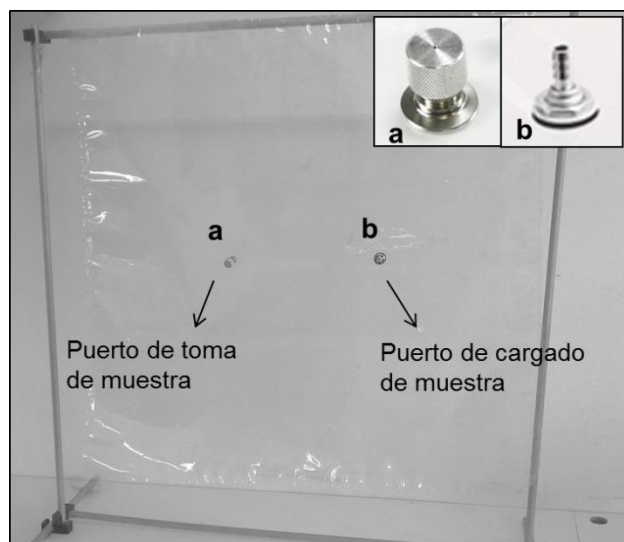


**Figura 5.3.** Sistemas de inyección, medidor de presión, ventilador de la cámara de 6,2 m de longitud.

#### **5.2.1.1.2. Cámara de simulación atmosférica colapsable**

Las cámaras colapsables son de teflón o tedlar de capacidades variables. En este trabajo fue utilizado una de teflón altamente transparentes a la radiación UV-visible con una capacidad de 80 L. Ésta posee dos entradas de acero inoxidable, una que actúa como puerto de inyección de los gases a través de una válvula y la otra posee un *septum* y actúa como puerto de toma de muestra. La cámara se muestra en la Figura 5.4.

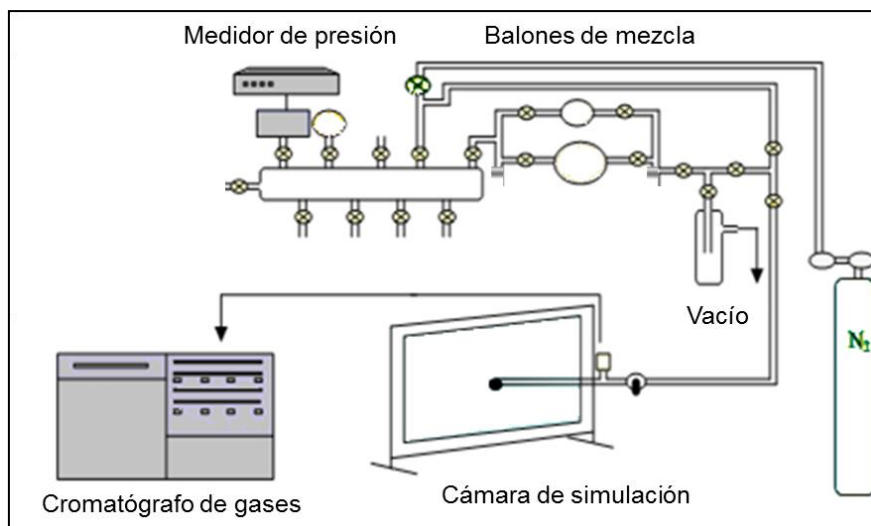




**Figura 5.4.** Cámara de simulación atmosférica colapsable de teflón

La ventaja de este tipo de cámaras es que el costo de las mismas es relativamente bajo, son fáciles de transportar y manipular, además, el material constituyente es considerado inerte. Sin embargo, sólo permiten trabajar en condiciones de atmósfera cuasi-real (las concentraciones de los gases son mayores a las detectadas en la atmósfera real) y no se puede trabajar en otras condiciones distintas a la de temperatura ambiente y presión atmosférica.

El cargado de los gases dentro de este tipo de cámaras requiere un sistema de vacío, que está constituido por líneas de vidrio *pyrex* con una serie de válvulas y balones de 250 y 500 cm<sup>3</sup> de capacidad, los cuales se utilizan, de acuerdo a la volatilidad de los COVs, para controlar el ingreso de los gases y para poder manipularlos. El vacío se logra a través de una bomba mecánica rotatoria de alto vacío libre de mercurio y aceite. Un manómetro de capacitancia electrónico MKS acoplado al sistema de vacío permite medir las presiones entre 0–1000 Torr. El esquema de la cámara colapsable y del sistema de vacío se presenta en la Figura 5.5. Las muestras líquidas son introducidas dentro de la línea por expansión del vapor que se encuentra en equilibrio con el líquido. Una vez que la muestra se encuentra dentro de la línea, ésta es contenida dentro de los balones y luego es arrastrada con nitrógeno o aire sintético a la cámara, la cual está conectada a la línea a través de un tubo flexible con una serie de válvulas de teflón.



**Figura 5.5.** Esquema de la cámara colapsable con el sistema de vacío y sistema utilizado para el análisis.

#### 5.2.1.2. Caja de fotólisis

La caja de fotólisis está constituida por paredes de madera provista de lámparas que permiten realizar reacciones fotolíticas, por ejemplo, para generar la especie oxidante. En este trabajo se utilizó una de longitud 1,2 m en cuyas paredes laterales se encuentran en paralelo 6 lámparas germicidas de 254 nm de longitud de onda de máxima emisión (Philips 30W de potencia) y 6 lámparas negras que emiten a una longitud de onda de máxima emisión de 360 nm (Philips 30W de potencia), cubiertas por capas de aluminio para evitar pérdidas de la radiación (véase Figura 5.6). Cada lámpara se conecta a un interruptor de manera individual, lo cual permite controlar la cantidad de radiación según lo requerido para el experimento. La cámara de teflón con los reactantes se coloca en el interior de esta caja y se procede al encendido de las lámparas en un intervalo de tiempo determinado para iniciar la reacción de interés. De esta manera, se generaron radicales OH a partir de peróxido de hidrógeno, y átomos de Cl a partir de cloruro de oxalilo (las condiciones experimentales se presentarán en las siguientes secciones).



**Figura 5.6.** Caja de fotólisis con las lámparas germicidas encendidas

### **5.2.1.3. Sistemas de detección**

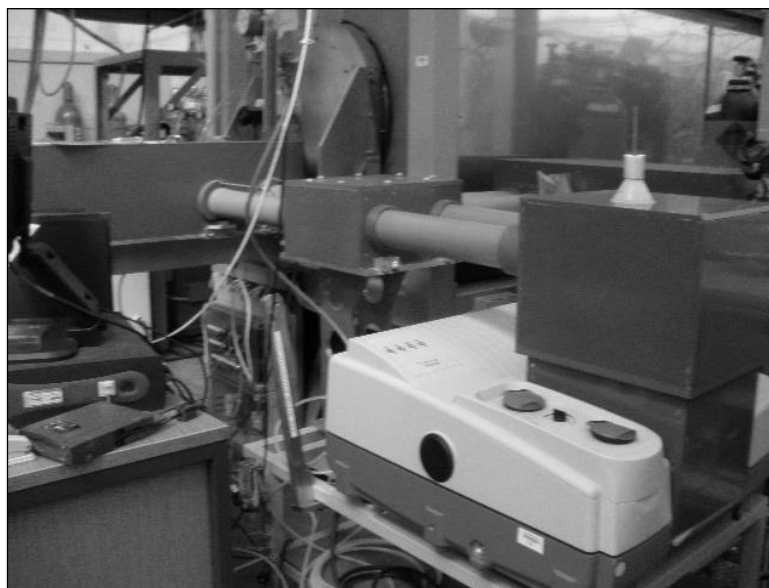
Los sistemas de detección empleados en este trabajo fueron espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía gaseosa con detección por ionización de llama (CG-FID). A continuación se describen brevemente cada uno de estos sistemas.

#### **5.2.1.3.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

La cámara de cuarzo utilizada en este trabajo está acoplada a un FTIR Thermo Nicolet Nexus, equipado con un detector MCT (Mercurio-Cadmio-Telurio) refrigerado con nitrógeno líquido (77 K) (véase Figura 5.7). El equipo FTIR funciona registrando simultáneamente todas las frecuencias del espectro infrarrojo, desde  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . Este registro se realiza cuando la luz policromática de la fuente luminosa infrarroja con la misma intensidad y banda de frecuencias, se transforma en todo momento por medio de un interferómetro a un interferograma, el cual es una función del tiempo. Esta transformación se realiza mediante la división del haz incidente en dos haces que se mueven por vías diferentes, para luego recombinarse en el detector, lográndose una radiación modulada.

La radiación modulada atraviesa la muestra donde es absorbida selectivamente, dependiendo de las vibraciones de excitación de la misma. El detector registra la luz emergente registrándolo como interferograma, transformando las señales ópticas a eléctricas, y luego las registra en una computadora. Ésta última, decodifica la información sobre las frecuencias contenida en el interferograma utilizando la operación

matemática conocida como transformada de Fourier, obteniéndose de esta manera frecuencias aisladas que generan los característicos espectros infrarrojos.



**Figura 5.7.** Espectrofotómetro infrarrojo Thermo Nicolet Nexus acoplado a la cámara de 1080 L

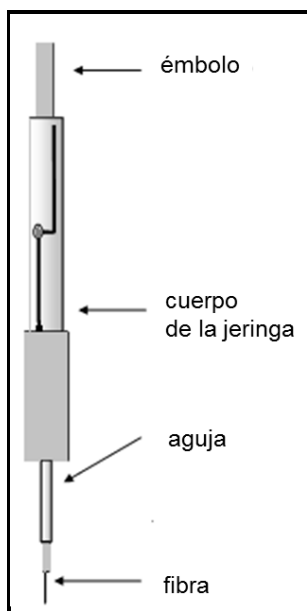
#### **5.2.1.3.2. Cromatografía gaseosa (CG) con detector por ionización de llama (FID)**

La cromatografía gaseosa es una técnica de análisis ampliamente utilizada para la separación, identificación y cuantificación de los componentes de interés en una muestra, se basa en la separación del analito de la muestra mediante la capacidad de reparto del mismo entre la fase móvil gaseosa y la fase estacionaria líquida o sólida. El cromatógrafo de gases está constituido por los siguientes componentes: el sistema del gas transportador, el sistema de inyección del analito, la columna, el detector y una computadora. El gas transportador utilizado en fue nitrógeno.

En este trabajo se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B con detector de ionización de llama (FID). Este sistema de detección consiste un quemador donde la muestra es pirolizada en una llama de oxígeno/hidrógeno. Esta pirólisis genera iones (cationes y electrones) que a través de un campo eléctrico (200–300 V) entre electrodos son conducidos a un colector. La corriente generada se amplifica para generar la respuesta. Mientras mayor sea el número de carbonos que posea la molécula orgánica analizada se generarán más fragmentos y el detector será más sensible al compuesto orgánico analizado. Este detector es ampliamente utilizado debido a su sensibilidad a prácticamente todos los compuestos orgánicos.

### 5.2.2. Técnica de microextracción en fase sólida (SPME)

La microextracción en fase sólida (SPME, por sus siglas del inglés, *solid phase microextraction*) es un método de extracción del analito de la matriz que conforma la muestra, mediante el equilibrio de partición entre el analito y la fase estacionaria, fase generalmente polimérica (Arthur y Pawliszyn, 1990; Pawliszyn, 1997). Esta técnica es utilizada como medio de muestreo y a la vez de preconcentración del analito. La fase estacionaria consiste en una microfibr de sílice fundida, comúnmente de 1–2 cm de longitud de diversos diámetros internos recubierta con un polímero. La microfibr está ubicada dentro de una jeringa, la cual actúa como soporte de la misma, facilitando su manipulación y protección. En la Figura 5.8 se muestra el esquema de la jeringa conteniendo la microfibr.



**Figura 5.8.** Esquema de la jeringa que contiene la fibra utilizada en el método de SPME.

Diversos tipos de polímeros son utilizados como fase estacionaria, cuya elección dependerá de las afinidades con el analito. Las fases estacionarias comercialmente disponibles están constituidas por: polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA), polidimetilsiloxano/polidivinilbenceno (PDMS/DVB), carbowax/polidivinilbenceno (CW/DVB), divinilbenceno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), presentando cada una sus propias características y condiciones de uso.

El principio básico de esta técnica consiste en que el transporte del analito se inicia en el momento en el que la fibra entra en contacto con la muestra. Se considera que la extracción ha sido completada cuando la concentración del analito ha alcanzado

el equilibrio entre la matriz de la muestra y la fibra. Esto significa que la cantidad de analito extraído es constante e independiente del incremento del tiempo de extracción. La condición de equilibrio puede describirse según la ecuación 5.1, la cual fue propuesta por Pawliszyn (1997).

$$n = \frac{K_{fs} \times V_f \times V_s \times C_0}{K_{fs} \times V_f + V_s} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde  $n$  es el número de moles extraído del analito,  $K_{fs}$  es la constante de distribución del analito entre la fibra y la matriz de la muestra,  $V_f$  es el volumen de la fibra,  $V_s$  es el volumen de la muestra y  $C_0$  es la concentración inicial del analito en la muestra.

Cuando el volumen de la muestra es muy grande, se cumple que  $(K_{fs} \times V_f) \ll V_s$ , entonces la ecuación 5.1 se transforma en:

$$n = K_{fs} \times V_f \times C_0 \quad (\text{Ec. 5.2})$$

De esta manera, la cantidad de analito extraída es directamente proporcional a la concentración inicial presente en la muestra e independiente del volumen de la muestra.

Esta técnica posee las siguientes ventajas: un costo relativamente bajo, ya que por lo general la fibra puede reutilizarse en varios experimentos, el volumen de muestra requerida es pequeño, la pre-concentración generalmente no requiere de solventes orgánicos, es posible utilizarla en mediciones de campo debido a que la fibra se puede transportar fácilmente y permite el trabajo con muestras poco volátiles (Pawliszyn, 1997; Villanueva y colab., 2006).

En este trabajo se utilizó una fibra de divinilbenceno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) de Supelco®. Esta es una fibra gris de 30  $\mu\text{m}$  de diámetro y 1 cm de longitud, adecuada para extraer compuestos polares volátiles y poco volátiles. La temperatura máxima de uso es de 270 °C.

El procedimiento de extracción de la muestra consiste en exponer la microfibras dentro de la cámara de reacción, donde dicha exposición se realiza a través de un *septum*. La exposición se realiza durante un tiempo establecido y pasado este tiempo se inyecta la microfibras dentro del sistema de inyección del cromatógrafo de gases, para la desorción. Los tiempos de exposición y desorción se mencionarán en la sección de las reacciones estudiadas a través de esta técnica.

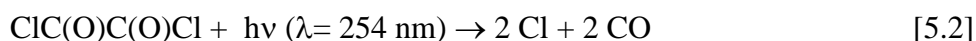
### 5.2.3. Generación del agente oxidante

Los radicales OH fueron generados mediante la fotólisis de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a través de lámparas germicidas ( $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$ ), tanto en la cámara de cuarzo como en la cámara colapsable.



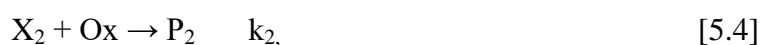
Las moléculas de ozono fueron generadas mediante un equipo ozonizador, en el cual a través de una descarga eléctrica sobre un flujo continuo de oxígeno puro se forman moléculas de ozono debido a la reacción de átomos de oxígeno con moléculas de oxígeno. Seguidamente, el ozono formado fue incorporado dentro de la cámara de reacción a través de un tubo de teflón que conecta el ozonizador con la cámara.

Los átomos de Cl fueron producidos mediante la fotólisis de cloruro de oxalilo ( $\text{ClC(O)C(O)Cl}$ ) a través de lámparas germicidas ( $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$ ), tanto en la cámara de cuarzo como en la cámara colapsable.



### 5.2.4. Método de velocidades relativas

El método utilizado para obtener las constantes de velocidad de las reacciones estudiadas en esta tesis fue el método de velocidades relativas o método relativo. El mismo consiste en obtener la constante de velocidad de reacción del compuesto de interés con un oxidante determinado a través de mediciones relativas a una reacción de referencia. Esto requiere un compuesto de referencia cuya constante de velocidad de reacción con el agente oxidante de interés sea bien conocida. Por lo tanto, en este método se tiene dos reacciones que compiten entre sí por el oxidante (reacciones 5.3 y 5.4)



Donde  $X_1$  y  $X_2$  son las especies que reaccionan con el oxidante Ox,  $P_1$  y  $P_2$  son los productos de reacción, en tanto que  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad de las reacciones 5.3 y 5.4, respectivamente.

Monitoreando la disminución de las concentraciones de los reactantes  $X_1$  y  $X_2$  se pueden obtener la relación entre las constantes de velocidades  $k_1/k_2$ .

Considerando que la disminución en las concentraciones de  $X_1$  y  $X_2$  durante el experimento sólo se debe a las reacciones con el oxidante de interés, se obtienen las siguientes ecuaciones cinéticas diferenciales.

$$-\frac{d\ln[X_1]}{dt} = k_1[Ox] \quad (\text{Ec. 5.3})$$

$$-\frac{d\ln[X_2]}{dt} = k_2[Ox] \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Integrando las ecuaciones 5.3 y 5.4 desde tiempo  $t=0$  hasta un tiempo  $t$  se obtienen,

$$\ln[X_1]_t = -k_1 \int_0^t [Ox] dt + \ln[X_1]_0 \quad (\text{Ec. 5.5})$$

$$\ln[X_2]_t = -k_2 \int_0^t [Ox] dt + \ln[X_2]_0 \quad (\text{Ec. 5.6})$$

Reordenando las ecuaciones 5.5 y 5.6 se obtienen,

$$\ln\left(\frac{[X_1]_0}{[X_1]_t}\right) = k_1 \int_0^t [Ox] dt \quad (\text{Ec. 5.7})$$

$$\ln\left(\frac{[X_2]_0}{[X_2]_t}\right) = k_2 \int_0^t [Ox] dt \quad (\text{Ec. 5.8})$$

Finalmente, considerando condiciones estacionarias para la formación y destrucción del oxidante Ox e igualando las ecuaciones 5.7 y 5.8, se obtiene la expresión de la cinética de la reacción de interés relativa a una reacción de referencia:

$$\ln\left(\frac{[X_1]_0}{[X_1]_t}\right) = \frac{k_1}{k_2} \ln\left(\frac{[X_2]_0}{[X_2]_t}\right) \quad (\text{Ec. 5.9})$$

De esta manera, graficando  $\ln([X_1]_0/[X_1]_t)$  en función de  $\ln([X_2]_0/[X_2]_t)$  se obtendrá una línea recta, cuya pendiente ( $k_1/k_2$ ) representa la relación entre las constantes de velocidad de la reacción de interés ( $k_1$ ) y de la reacción de referencia ( $k_2$ ).



Como  $k_2$  es un valor conocido debido a estudios previos, entonces, se puede determinar  $k_1$ .

#### **5.2.4.1. Ventajas del método relativo**

El método relativo posee las siguientes ventajas:

-La medición de las constantes de velocidad presenta buena precisión comparada con las obtenidas a través del método absoluto, debido a que solo es necesario medir las concentraciones relativas de los reactantes.

-El agente oxidante, el cual generalmente es un radical, no necesita ser monitoreado en estos experimentos. Solo es necesario monitorear el compuesto en estudio y el de referencia, los cuales son moléculas orgánicas estables.

-El experimento mediante el método relativo puede llevarse a cabo en condiciones similares a las atmosféricas, esto implica bajas concentraciones de los reactantes.

#### **5.2.4.1. Criterios para la selección de los compuestos de referencia**

El compuesto de referencia idealmente debe presentar las siguientes características:

-La constante de velocidad de la reacción del compuesto de referencia con el agente oxidante de interés debe poseer un orden de magnitud de manera que  $0,2 \leq k_1/k_2 \leq 5$ .

-La constante de velocidad de reacción del compuesto de referencia con el oxidante de interés debe estar bien determinada en literatura.

-El compuesto de referencia debe producir una señal intensa y reproducible en el sistema de detección elegido.

-En el caso de detección por espectroscopía infrarroja, el espectro del compuesto de referencia (o al menos la banda IR a monitorear) no debe superponerse con el espectro del compuesto en estudio, o con los posibles productos de reacción.

-En el caso de emplear cromatografía gaseosa, el compuesto de referencia y el compuesto en estudio deben tener tiempos de retención diferentes, a manera de evitar solapamientos.

Por otra parte, el error de la constante de velocidad determinada a través de este método puede calcularse a través de la ecuación 5.10.

$$\Delta k_1 = \left( \frac{\Delta \left( \frac{k_1}{k_2} \right)}{\left( \frac{k_1}{k_2} \right)} + \frac{\Delta k_2}{k_2} \right) \times k_1 \quad (\text{Ec. 5.10})$$

Donde  $\Delta k_1$  es el error de la constante de velocidad de la reacción de interés,  $k_1/k_2$  es la pendiente obtenida del ajuste lineal del gráfico empleando ecuación 5.9,  $\Delta(k_1/k_2)$  es la desviación estándar del mencionado ajuste lineal,  $\Delta k_2$  y  $k_2$  son el error y la constante de velocidad de la reacción de referencia (obtenida de literatura), respectivamente, y  $k_1$  es la constante de velocidad determinada de la reacción en estudio. La ecuación 5.10 fue utilizada para calcular los errores en todas las determinaciones de las constantes de velocidad obtenidas en esta tesis.

#### **5.2.4.3. Condiciones a considerar en la determinación de la constante de velocidad**

Para la determinación de la constante de velocidad debe considerarse las siguientes condiciones: la pérdida de reactantes por fotólisis, la deposición de los COVs en las paredes de la cámara y reacciones oscuras.

Para verificar la posible pérdida de los reactantes (COV de interés y de referencia) debido a la fotólisis, se los introduce dentro de la cámara, en ausencia de los precursores de radicales OH o de átomos de Cl, y se los expone durante una determinada cantidad de tiempo a la luz de  $\lambda=254$  nm monitoreando sus concentraciones, verificando si existe o no variación en función del tiempo debido a la fotólisis. En el caso de pérdida por fotólisis, esta debe incorporarse en la ecuación del método relativo.

El siguiente factor a tener en cuenta es la posible pérdida de los reactantes por deposiciones en las paredes de la cámara. El COV se introduce dentro de la misma y se monitorea por una determinada cantidad de tiempo si existe o no variación en su concentración inicial.

En el caso de la existencia de pérdidas de los reactantes debido a las condiciones mencionadas (fotólisis y deposición), la ecuación 5.9 incorpora estas correcciones según la siguiente expresión:

$$\ln \left( \frac{[X_1]_0}{[X_1]_t} \right) - (k_{f1} + k_{w1})t = \frac{k_1}{k_2} \ln \left( \frac{[X_2]_0}{[X_2]_t} \right) - (k_{f2} + k_{w2})t \quad (\text{Ec. 5.11})$$

Donde los términos,  $k_{f1}$  y  $k_{f2}$  son las constantes de primer orden de pérdida por fotólisis del COV de interés y del compuesto de referencia, respectivamente, mientras que,  $k_{w1}$  y  $k_{w2}$  son las constantes de pérdida debido a la deposición en las paredes de la cámara del COV de interés y de la referencia, respectivamente.

También, es posible la pérdida de los reactantes debido a reacciones oscuras entre sí. Para verificar esta posible pérdida, se monitorea por un determinado tiempo la mezcla COV de interés/precursor (de OH o Cl)/COV de referencia. En el caso de interferencia, lo recomendable sería cambiar las condiciones (precursor y/o compuesto de referencia), aunque también es posible descontar esta pérdida del valor de la constante de velocidad observada.

### **5.2.5. Condiciones experimentales de las reacciones estudiadas**

En esta sección se presentarán las condiciones experimentales de las reacciones estudiadas, tanto para los estudios cinéticos así como también para la identificación y cuantificación de productos. Antes se presentará el procedimiento de limpieza de las cámaras de reacción (cámara de cuarzo y la cámara colapsable de teflón).

La limpieza de la cámara de cuarzo consistió en cargar la misma con aire sintético hasta una presión de 1000 mbar; luego se evacuó, se introdujo nuevamente aire y se volvió a evacuar para eliminar la presencia de impurezas. Posteriormente, la cámara se llenó con nitrógeno o aire sintético hasta 1000 mbar de presión para registrar el espectro infrarrojo (*background*), en el cual se verificó que no existían compuestos que puedan producir interferencias con el experimento de interés. Después de descartar la presencia de impurezas, se evacuó la cámara hasta una presión menor a  $10^{-3}$  mbar, dejándola lista para iniciar el experimento.

La limpieza de la cámara colapsable de teflón se realizó llenando la misma con aire sintético (mezcla de  $O_2$  y  $N_2$ ), y seguidamente se expuso a la luz de 254 nm para producir  $O_3$  (con el objetivo de oxidar cualquier compuesto orgánico remanente). Luego, se la cargó con nitrógeno y se evacuó nuevamente. Este procedimiento, en general, se realizó unas cuatro o cinco veces. Luego, se llenó la cámara con nitrógeno y se tomó una muestra de la misma monitoreando a través de CG-FID controlando la ausencia de algún compuesto que pueda causar interferencias.

### 5.2.5.1. Condiciones experimentales para los estudios cinéticos

#### 5.2.5.1.1. Reacciones de $\beta$ -ocimeno con radicales OH, moléculas de $O_3$ y átomos de Cl

El estudio cinético de las reacciones de  $\beta$ -ocimeno con radicales OH, moléculas de  $O_3$  y átomos de Cl, se llevaron a cabo en la cámara de cuarzo de 1080 L acoplada a un espectrofotómetro FTIR. A continuación se describe el procedimiento general para el cargado de los reactantes dentro de la cámara de reacción.

Los reactantes se inyectaron a través de puertos ubicados en uno de los extremos de la cámara. Para los reactantes líquidos se utilizaron jeringas *Hamilton* de vidrio graduadas. Luego, el líquido se volatilizó y arrastró hacia el interior de la cámara mediante una corriente de nitrógeno. Para los reactantes gaseosos (compuestos de referencia) se utilizó una jeringa para gases, inyectando la muestra directamente dentro de la cámara a través de un puerto. Con los reactantes dentro de la cámara, ésta se llenó hasta una presión de 760 Torr (750 Torr en reacciones de ozonólisis) con nitrógeno. Se procedió a la homogeneización de los reactantes con los ventiladores ubicados en el interior de la cámara y se comenzaron a registrar los espectros infrarrojos.

Para las reacciones que requieren la fotólisis del precursor radicalario (reacciones con radicales OH y Cl), una vez que los reactantes se encontraban dentro de la cámara, se registraron los espectros infrarrojos antes de la fotólisis para verificar que no existían pérdidas por reacciones entre ellos. Por otra parte, para los reactantes ( $\beta$ -ocimeno y los compuestos de referencia) se verificó que no existían pérdida debido a reacciones con la pared de la cámara controlando sus concentraciones dentro de la cámara durante aproximadamente 30 min. Además, estos reactantes se expusieron solos a la radiación de 254 nm por un tiempo aproximado de 20 min, en el cual se verificó que la pérdida por fotólisis es despreciable.

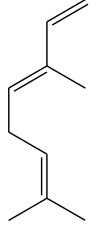

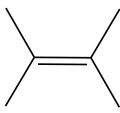
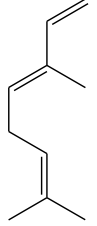
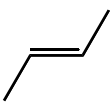
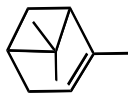
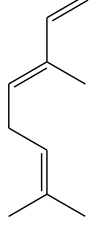

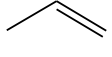
A continuación se describirán las condiciones específicas para los estudios cinéticos de las reacciones de interés de esta tesis.

- El estudio cinético de la reacción de  $\beta$ -ocimeno con radicales OH se realizó utilizando  $H_2O_2$  como precursor de los radicales OH. En general, las mezclas de reacción fueron irradiadas por periodos de 16–20 min a una  $\lambda=254$  nm. Para el estudio a 298 K se emplearon isobuteno y 2,3-dimetil-2-butenos como compuestos de referencia, cuyas constantes de velocidad se presentan en la Tabla 5.1. Mientras que, para el estudio cinético en el intervalo de temperatura

288–311 K se utilizó isobuteno como compuesto de referencia. La expresión de Arrhenius empleada se muestra en la Tabla 5.1. Las concentraciones iniciales de los reactantes (en ppmV) fueron: (2,7–3) para  $\beta$ -ocimeno, (2,3–2,6) para 2,3-dimetil-2-buteno, (1,9–2) para isobuteno y 7 para  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se registraron 15 espectros infrarrojos en el intervalo de 700–4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$  por co-adición de 60 interferogramas. Los reactantes fueron monitoreados en las siguientes frecuencias de absorción (en  $\text{cm}^{-1}$ ): 2700–3150 para  $\beta$ -ocimeno, 890 para isobuteno y 2800–3050 para 2,3-dimetil-2-buteno.

- Las determinaciones de las constantes de velocidad de la reacción de  $\beta$ -ocimeno con  $\text{O}_3$  a 298 K se realizaron empleando (*E*)-2-buteno y  $\alpha$ -pineno como compuestos de referencia, cuyas constantes de velocidad se presentan en la Tabla 5.1. En tanto que, para el estudio cinético en el intervalo de temperatura 288–311 K se empleó (*E*)-2-buteno como compuesto de referencia. La expresión de Arrhenius utilizada se indica en la Tabla 5.1. Las concentraciones iniciales de los reactantes (en ppmV) fueron: (2,7–3) para  $\beta$ -ocimeno, (2,3–2,5) para (*E*)-2-buteno, (1,9–2,2) para  $\alpha$ -pineno y 7-8 para  $\text{O}_3$ . Se registraron 15 espectros en un intervalo de 700–4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$  por co-adición de 30 interferogramas. Los reactantes fueron monitoreados en las siguientes frecuencias de absorción (en  $\text{cm}^{-1}$ ): 2700–3150 para  $\beta$ -ocimeno, 963 para (*E*)-2-buteno y 2826–3052 para  $\alpha$ -pineno.
- El estudio cinético de la reacción de  $\beta$ -ocimeno con átomos de Cl se llevó a cabo a 298 K utilizando cloruro de oxalilo como precursor de los átomos de Cl, las mezclas de reacción fueron irradiadas por periodos de 8–14 min. Se utilizaron isobuteno y propeno como compuestos de referencia, las constantes de velocidad para estas reacciones se presentan en la Tabla 5.1. Las concentraciones iniciales de los reactantes (en ppmV) fueron: (2–2,3) para  $\beta$ -ocimeno, (2,9–3) para propeno, (2–2,1) para isobuteno y 1 para  $\text{ClC(O)C(O)Cl}$ . Se registraron 15 espectros en el intervalo de 700–4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$  por co-adición de 60 interferogramas. Los reactantes fueron monitoreados en las siguientes frecuencias de absorción (en  $\text{cm}^{-1}$ ): 2700–3150 para  $\beta$ -ocimeno, 890 para isobuteno y 912 para propeno.

**Tabla 5.1.** Constantes de velocidad a 298 K y expresiones de Arrhenius de las reacciones de referencia utilizadas en el estudio cinético de las reacciones de  $\beta$ -ocimeno con radicales OH, moléculas de  $O_3$  y átomos de Cl.

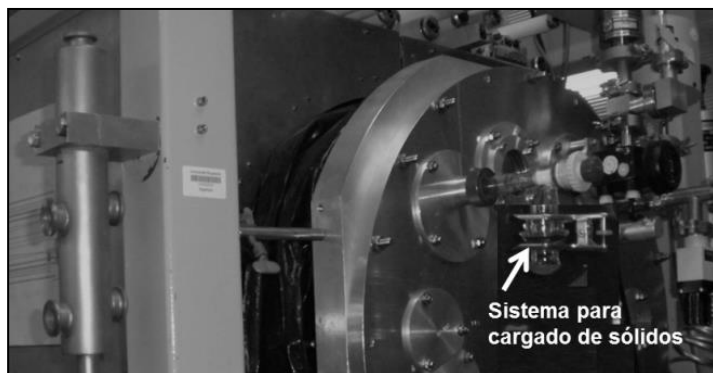
| Reacción de interés  | Compuestos de referencia  | k de las reacciones de referencia ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  |
|--|---|---|
|  + OH<br>$\beta$ -ocimeno<br>radicales OH           | <br>isobuteno            | $k_{298K} = (5,14 \pm 1,02) \times 10^{-11} \text{ a}$<br><br>Expresión de Arrhenius<br>$k = 0,947 \times 10^{-11} \exp^{[504(K)/T]} \text{ a}$ |
| con  | <br>2,3-dimetil-2-buteno | $k_{298K} = (1,09 \pm 0,04) \times 10^{-10} \text{ b}$  |
|  + $O_3$<br>$\beta$ -ocimeno<br>moléculas de $O_3$ | <br>(E)-2-buteno         | $k_{298K} = (1,9 \pm 0,4) \times 10^{-16} \text{ a}$<br><br>Expresión de Arrhenius<br>$k = 6,64 \times 10^{-15} \exp^{[-1059/T]} \text{ a}$     |
| con  | <br>$\alpha$ -pineno   | $k_{298K} = (8,4 \pm 1,9) \times 10^{-17} \text{ c}$  |
|  + Cl<br>$\beta$ -ocimeno<br>átomos de Cl         | <br>isobuteno          | $k_{298K} = (3,38 \pm 0,48) \times 10^{-10} \text{ d}$  |
| con  | <br>propeno            | $k_{298K} = (2,64 \pm 0,21) \times 10^{-10} \text{ d}$  |

<sup>a</sup>(Atkinson, 1997), <sup>b</sup>(Atkinson y colab., 1983), <sup>c</sup>(Atkinson y Carter, 1984), <sup>d</sup>(Ezell y colab., 2002)

#### 5.2.5.1.2. Reacciones de canfeno con radicales OH, moléculas de $O_3$ y átomos de Cl

El estudio cinético de las reacciones de canfeno con radicales OH, moléculas de  $O_3$  y átomos de Cl, se llevaron a cabo en la cámara de cuarzo de 1080 L acoplada a un espectrofotómetro FTIR *in situ*. A continuación se menciona el procedimiento general para el cargado de los reactantes dentro de la cámara.

Para el cargado del canfeno, debido que éste es un compuesto sólido, se utilizó un puerto conectado a una pequeña cápsula de vidrio, en la cual se introdujo la muestra sólida (Figura 5.9). Esta cápsula a la vez está conectada a un tubo por el cual ingresa nitrógeno. La muestra se calentó hasta su temperatura de ebullición con un calentador y el vapor fue arrastrado con una corriente de nitrógeno hacia el interior de la cámara.



**Figura 5.9.** Sistema para el cargado de muestra sólida dentro de la cámara de reacción

Los reactantes líquidos y gaseosos se cargaron según el procedimiento descrito en la sección anterior.

Se verificó que la ausencia de reacciones oscuras entre los reactantes, por otra parte, para los reactantes (canfeno y los compuestos de referencia) se verificó que no existía pérdida debido a reacciones con la pared de la cámara controlando sus concentraciones durante aproximadamente 30–40 min. Finalmente, estos reactantes se expusieron solos a luz de 254 nm por un tiempo aproximado de 15 min, donde la pérdida por fotólisis fue despreciable.

A continuación se detallarán las condiciones específicas para los estudios cinéticos de las reacciones de interés.

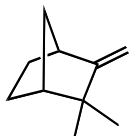

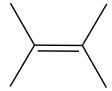
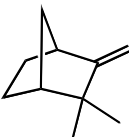

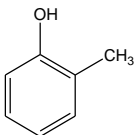
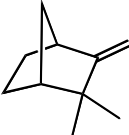


- Las mediciones cinéticas para la reacción de canfeno con radicales OH se llevó a cabo utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como precursor de radicales OH, las mezclas de reacción fueron irradiadas por periodos de 16–20 min. Para las reacciones a 298 K se emplearon isobuteno y 2,3-dimetil-2-buteno como referencias, cuyas constantes de velocidad se presentan en la Tabla 5.2. El estudio cinético en el intervalo de temperatura 288–311 K se realizó utilizando isobuteno como compuesto de referencia. La expresión de Arrhenius utilizada se indica en la Tabla 5.2). Las concentraciones iniciales de los reactantes (en ppmV) fueron: (0,97–1,5) para canfeno, (2–2,3) para 2,3-dimetil-2-buteno, (1,6–1,9) para isobuteno y 7 para

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se registraron 15 espectros en un intervalo de 700–4000 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 1 cm<sup>-1</sup> por co-adición de 60 interferogramas. Los reactantes fueron monitoreados en las siguientes frecuencias de absorción (en cm<sup>-1</sup>): 882 para canfeno, 890 para isobuteno y 2800–3050 para 2,3-dimetil-2-buteno.

- El estudio cinético de la reacción de canfeno con O<sub>3</sub> a 298 K se realizó empleando eteno y *o*-cresol como compuestos de referencia, las constantes de velocidad para estas reacciones se presentan en la Tabla 5.2. En tanto que, para el estudio cinético en el intervalo de temperatura 288–311 K se utilizó eteno como referencia. La expresión de Arrhenius utilizada se muestra en la Tabla 5.2. Las concentraciones iniciales de los reactantes (en ppmV) fueron: (1–1,3) para canfeno, (2–2,8) para eteno, (2,5–3) para *o*-cresol y 7–8 para O<sub>3</sub>. Se registraron 15 espectros en el intervalo de 700–4000 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 1 cm<sup>-1</sup> por co-adición de 30 interferogramas. Los reactantes fueron monitoreados en las siguientes frecuencias de absorción (en cm<sup>-1</sup>): 882 para canfeno, 950 para eteno y 700–800 para *o*-cresol.
- Para el estudio cinético de la reacción de canfeno con átomos de Cl a 298 K se utilizó cloruro de oxalilo como precursor de los átomos de Cl, las mezclas de reacción fueron irradiadas por periodos de 10–15 min. Los compuestos de referencia empleados fueron isobuteno y propeno, cuyas constantes de velocidad se presentan en la Tabla 5.2. Las concentraciones iniciales de los reactantes (en ppmV) fueron: (2–2,2) canfeno, (2,7–2,9) para propeno, (2,1–2,2) para isobuteno y 1,5 para ClC(O)C(O)Cl. Se registraron 15 espectros en un intervalo espectral de 700–4000 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 1 cm<sup>-1</sup> por co-adición de 80 interferogramas. Los reactantes fueron monitoreados en las siguientes frecuencias de absorción (en cm<sup>-1</sup>): 882 para canfeno, 890 para isobuteno y 912 para propeno.



**Tabla 5.2.** Constantes de velocidad a 298 K y expresión de Arrhenius de las reacciones de referencia utilizadas en el estudio cinético de las reacciones de canfeno con radicales OH, moléculas de O<sub>3</sub> y átomos de Cl.

| Reacción de interés  | Compuestos de referencia  | k de las reacciones de referencia (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )  |
|--|---|--|
|  + OH<br>canfeno<br>radicales OH                            | <br>isobuteno            | $k_{298K} = (5,14 \pm 1,02) \times 10^{-11} \text{ }^a$<br><br>Expresión de Arrhenius<br>$k = 0,947 \times 10^{-11} \exp^{[504(K)/T]} \text{ }^a$                  |
|  | <br>2,3-dimetil-2-buteno | $k_{298K} = (1,09 \pm 0,04) \times 10^{-10} \text{ }^b$  |
|  + O <sub>3</sub><br>canfeno<br>moléculas de O <sub>3</sub> | <br>eteno                | $k_{298K} = (1,37 \pm 0,27) \times 10^{-18} \text{ }^c$<br><br>Expresión de Arrhenius<br>$k = (5,1 \pm 1,0) \times 10^{-15} \exp^{[(-2450 \pm 179)/T]} \text{ }^c$ |
|  | <br>o-cresol           | $k_{298K} = (2,55 \pm 0,39) \times 10^{-19} \text{ }^d$  |
|  + Cl<br>canfeno con átomos<br>de cloro                   | <br>isobuteno          | $k_{298K} = (3,38 \pm 0,48) \times 10^{-10} \text{ }^e$  |
|  | <br>propeno            | $k_{298K} = (2,64 \pm 0,21) \times 10^{-10} \text{ }^e$  |

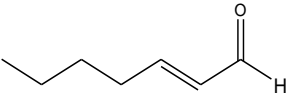
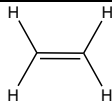
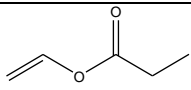
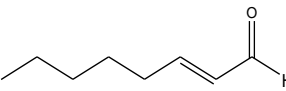
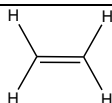
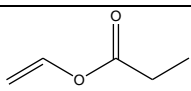
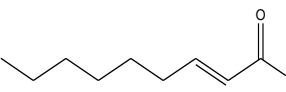
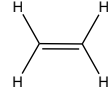
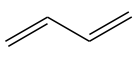
<sup>a</sup>(Atkinson, 1997), <sup>b</sup>(Atkinson y colab., 1983), <sup>c</sup>(Treacy y colab. 1992), <sup>d</sup>(Atkinson y colab. 1982), <sup>e</sup>(Ezell y colab., 2002)

#### 5.2.5.1.3. Reacciones de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal con moléculas de O<sub>3</sub>

- Para el estudio cinético de las reacciones de (*E*)-2-heptenal y (*E*)-2-octenal con moléculas de O<sub>3</sub> a 298 K se utilizaron eteno y propionato de vinilo como compuestos de referencia. Mientras que, para el estudio cinético de las reacciones de (*E*)-2-nonenal con O<sub>3</sub> se emplearon eteno y 1,3-butadieno como

compuestos de referencia. Las constantes de velocidad de las referencias se presentan en la Tabla 5.7. Las concentraciones iniciales de los reactantes (en ppmV) fueron: (0,9–1) para (*E*)-2-heptenal, (0,7–0,8) (*E*)-2-octenal, (0,7–0,8) (*E*)-2-nonenal (2,8–3) para eteno, (0,5–0,7) propionato de vinilo, (3,5–4) para 1,3-butadieno y 6–9 para O<sub>3</sub>. Para cada experimento se registraron 16 espectros en el intervalo de 700–4000 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 1 cm<sup>-1</sup> por co-adición de 80 interferogramas. Los reactantes fueron monitoreados en las siguientes frecuencias de absorción (en cm<sup>-1</sup>): 3077–2657 para (*E*)-2-heptenal, 3000–2650 para (*E*)-2-octenal, 3011–2649 para (*E*)-2-nonenal, 950 para eteno, 1170 para propionato de vinilo y 908 para 1,3-butadieno.

**Tabla 5.3.** Constantes de velocidad a 298 K de las reacciones de referencia utilizadas en el estudio cinético de las ozonólisis de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal.

| Reacciones de interés   | Compuestos de referencia  | k <sub>O3</sub> de las reacciones de referencia (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|---|---|---|
|  + O <sub>3</sub><br>( <i>E</i> )-2-heptenal con ozono | <br>eteno                | k <sub>298K</sub> = (1,37 ± 0,27) × 10 <sup>-18 a</sup>   |
|   | <br>propionato de vinilo | k <sub>298K</sub> = (5,3 ± 1,3) × 10 <sup>-18 b</sup>   |
|  + O <sub>3</sub><br>( <i>E</i> )-2-octenal con ozono  | <br>eteno                | k <sub>298K</sub> = (1,37 ± 0,27) × 10 <sup>-18 a</sup>   |
|   | <br>propionato de vinilo | k <sub>298K</sub> = (5,3 ± 1,3) × 10 <sup>-18 b</sup>   |
|  + O <sub>3</sub><br>( <i>E</i> )-2-nonenal con ozono  | <br>eteno                | k <sub>298K</sub> = (1,37 ± 0,27) × 10 <sup>-18 a</sup>   |
|   | <br>1,3-butadieno        | k <sub>298K</sub> = (6,24 ± 1,25) × 10 <sup>-18 a</sup>   |

<sup>a</sup>(Treacy y colab., 1992), <sup>b</sup>(Gaona-Colmán y colab., 2013)

#### 5.2.5.1.4. Reacciones de acetato de (*E*)-2-hexenilo con radicales OH y con átomos de Cl

Los experimentos cinéticos de las reacciones de (*E*)-2-hexenilo con radicales OH y con átomos de Cl fueron llevados a cabo en la cámara colapsable de teflón de 80 L a  $(298 \pm 1)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de presión total. Los reactantes se cargaron dentro de la cámara a través de una corriente de nitrógeno. Luego, la cámara se llenó hasta su máxima capacidad con nitrógeno.

Para verificar que no existan pérdidas por deposición en las paredes, el COV de interés se introdujo dentro de la cámara con nitrógeno dejándolo por más de 30 minutos y se verificó que no existían pérdidas por CG-FID. Posteriormente, se irradió al COV de interés a una  $\lambda=254$  nm, donde la pérdida por fotólisis fue despreciable. Finalmente, la mezcla COV de interés/precursor de OH o Cl/compuesto de referencia/nitrógeno se mezcló durante 1 hora antes de iniciar la fotólisis verificando a través de CG-FID que no presentaron pérdidas por reacciones oscuras.

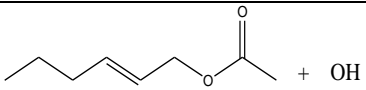
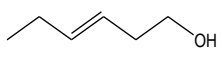
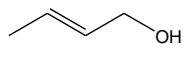
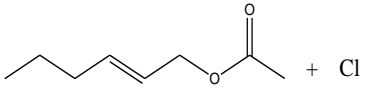
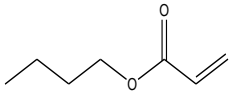
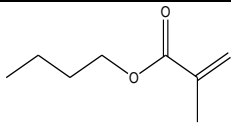
La toma de muestra en ambas reacciones (iniciadas por radicales OH o átomos de Cl) se realizaron a través de la técnica de SPME (técnica presentada en la sección 5.2.2). Se utilizó la fibra divinilbenceno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), que según especificaciones de fábrica es apta para adsorber compuestos poco volátiles. Antes de la toma de muestra, se inyectó la fibra al cromatógrafo (CG) en las condiciones a trabajar para verificar que no exista ningún compuesto orgánico adsorbido en la misma. Después de esta verificación, la toma de muestra se realizó exponiendo la fibra dentro de la cámara de reacción por 10 minutos, se utilizó este tiempo de adsorción ya que el mismo representa condiciones cercanas al equilibrio, y seguidamente, se inyectó al CG durante un tiempo de 3 minutos (se utilizó este tiempo ya que se verificó que transcurrido este tiempo la desorción de la muestra es completa), donde la muestra por desorción térmica deja la fibra y a través del arrastre con nitrógeno la misma ingresa a la columna cromatográfica.

- Los experimentos cinéticos para la reacción de acetato de (*E*)-2-hexenilo con radicales OH se realizaron utilizando (*E*)-3-hexen-1-ol y 2-buten-1-ol como compuestos de referencia, cuyas constantes de velocidad se presentan en la Tabla 5.4. Se utilizó  $\text{H}_2\text{O}_2$  como precursor de radicales OH. El tiempo de fotólisis varió entre 20 segundos a 3 minutos a lo largo de los experimentos. Los compuestos orgánicos fueron monitoreados a través de CG (Shimadzu GC-14B)

acoplado a un detector FID. Se utilizó una columna capilar carbowax HP-20M donde la temperatura de la columna fue programada en rampa de 35 °C por 11 min, y luego con un incremento de 20 °C/min hasta 55 °C. El inyector se programó a una temperatura de 250 °C y el detector a una temperatura de 280 °C, donde la presión de nitrógeno fue de 50 kPa.

- El estudio cinético para la reacción de acetato de (*E*)-2-hexenilo con átomos de Cl se realizó empleando acrilato de *n*-butilo y metacrilato de *n*-butilo como compuestos de referencia. Las constantes de velocidad de estas referencias se presentan en la Tabla 5.4. El cloruro de oxalilo fue el precursor de los átomos de Cl. El tiempo de fotólisis varió entre 5–40 segundos a lo largo de los experimentos. Los compuestos orgánicos fueron monitoreados a través de CG (Shimadzu GC-14B) acoplado a un detector FID. Se utilizó una columna capilar carbowax HP-20M. La temperatura de la columna fue programada isotérmicamente a 40°C. El inyector se programó a una temperatura de 250 °C y el detector a una temperatura de 280 °C. La presión de nitrógeno fue 50 kPa.

**Tabla 5.4.** Constantes de velocidad a 298 K de las reacciones de referencia utilizadas en el estudio cinético de las reacciones de acetato de (*E*)-2-hexenilo con radicales OH y átomos de Cl.

| Reacción de interés   | Compuestos de referencia   | k de las reacciones de referencia (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|---|--|---|
| <br>acetato de ( <i>E</i> )-2-hexenilo<br>con radicales OH | <br>( <i>E</i> )-3-hexen-1-ol       | (1,2 ± 0,2) × 10 <sup>-10</sup> <sup>a</sup>  |
|   | <br>2-buten-1-ol                    | (9,8 ± 1,5) × 10 <sup>-11</sup> <sup>b</sup>  |
| <br>acetato de ( <i>E</i> )-2-hexenilo<br>con átomos de Cl | <br>acrilato de <i>n</i> -butilo    | (2,50 ± 0,78) × 10 <sup>-10</sup> <sup>c</sup>  |
|   | <br>metacrilato de <i>n</i> -butilo | (3,60 ± 0,87) × 10 <sup>-10</sup> <sup>d</sup>  |

<sup>a</sup>(Gibilisco y colab., 2013), <sup>b</sup>(Cometto y colab., 2008), <sup>c</sup>(Blanco y colab., 2009a), <sup>d</sup>(Blanco y colab., 2009b)

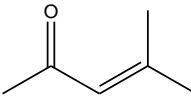
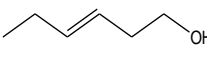
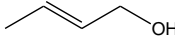
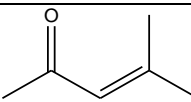
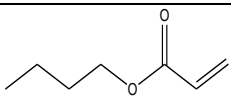
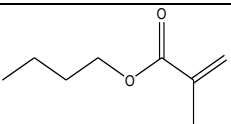
#### 5.2.5.1.5. Reacciones de 4-metil-3-penten-2-ona con radicales OH y con átomos de Cl

Los experimentos cinéticos de las reacciones de 4-metil-3-penten-2-ona con radicales OH y con átomos de Cl fueron llevados a cabo en la cámara colapsable de Teflon de 80 L a  $(298 \pm 1)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de presión total. El cargado de los reactantes, los cuidados experimentales y la toma de muestra (utilizando la técnica SPME) fueron realizados según los procedimientos descritos en la sección anterior (sección 5.2.5.1.4). A continuación se describen las condiciones específicas de los experimentos de las reacciones de 4-metil-3-penten-2-ona con radicales OH y con átomos de Cl, respectivamente.

- Los experimentos cinéticos para la reacción de 4-metil-3-penten-2-ona con radicales OH se realizó utilizando (*E*)-3-hexen-1-ol y 2-buten-1-ol como compuestos de referencia, cuyas las constantes de velocidad se presentan en la Tabla 5.5. Se utilizó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como precursor de los radicales OH. El tiempo de fotólisis varía entre 20 segundos a 2 minutos a lo largo de los experimentos. Los compuestos orgánicos fueron monitoreados a través de CG (Shimadzu GC-14B) acoplado a un detector FID. Se utilizó una columna capilar carbowax HP-20M. La temperatura de la columna fue programada isotérmicamente a 35 °C cuando el compuesto de referencia fue 2-buten-1-ol, mientras que, se utilizó una rampa de temperatura, 35 °C por 7 min y luego con un incremento de 15 °C/min hasta 50 °C en los experimentos con (*E*)-3-hexen-1-ol. La temperatura del inyector se programó a una temperatura de 200 °C, mientras que, el detector a una temperatura de 250 °C. La presión de nitrógeno fue de 50 kPa.
- El estudio cinético para la reacción de 4-metil-3-penten-2-ona con átomos de Cl se llevó a cabo utilizando acrilato de *n*-butilo y metacrilato de *n*-butilo como compuestos de referencia, cuyas constantes de velocidad se muestran en la Tabla 5.5. Se utilizó cloruro de oxalilo como precursor los átomos de Cl. El tiempo de fotólisis varió entre 10–40 segundos a lo largo de los experimentos. Los compuestos orgánicos fueron monitoreados a través de CG (Shimadzu GC-14B) acoplado a un detector FID. Se utilizó una columna capilar carbowax HP-20M. La temperatura de la columna fue programada isotérmicamente a 30°C cuando la referencia fue metacrilato de *n*-butilo y a 27°C al emplear acrilato de *n*-butilo (se realizó esa variación de temperatura debido a un ligero solapamiento entre

picos, si bien, la variación de temperatura es pequeña, se logró separar el pico de la 4-metil-3-penten-2-ona de el pico del acrilato de *n*-butilo). El inyector se programó a una temperatura de 170 °C, mientras que, el detector se programó a una temperatura de 240 °C. La presión de nitrógeno de 60 kPa.

**Tabla 5.5.** Constantes de velocidad a 298 K de las reacciones de referencia utilizadas en el estudio cinético de las reacciones de 4-metil-3-penten-2-ona con radicales OH y átomos de Cl.

| Reacción de interés   | Compuestos de referencia   | k de las reacciones de referencia (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|---|--|---|
|  + OH  | <br>(E)-3-hexen-1-ol                  | (1,2 ± 0,2) × 10 <sup>-10</sup> <sup>a</sup>  |
| 4-metil-3-penten-2-ona con radicales OH   | <br>2-buten-1-ol                      | (9,8 ± 1,5) × 10 <sup>-11</sup> <sup>b</sup>  |
|  + Cl | <br>acrilato de <i>n</i> -butilo     | (2,50 ± 0,78) × 10 <sup>-10</sup> <sup>c</sup>  |
| 4-metil-3-penten-2-ona con átomos de Cl   | <br>metacrilato de <i>n</i> -butilo | (3,60 ± 0,87) × 10 <sup>-10</sup> <sup>d</sup>  |

<sup>a</sup>(Gibilisco y colab., 2013), <sup>b</sup>(Cometto y colab., 2008), <sup>c</sup>(Blanco y colab., 2009a), <sup>d</sup>(Blanco y colab., 2009b)

#### 5.2.5.2. Sistema experimental para la identificación y cuantificación de los productos de reacción

##### 5.2.5.2.1. Reacciones de β-ocimeno con radicales OH y con moléculas de O<sub>3</sub>

Las identificaciones y cuantificaciones de las reacciones de β-ocimeno con radicales OH y moléculas de O<sub>3</sub> se llevaron a cabo en la cámara de cuarzo de 1080 L acoplada a un FTIR. El procedimiento general para introducir los reactantes dentro de la cámara es similar al descrito en la sección de estudios cinéticos. Para el estudio de los productos de las reacciones de interés solo se requiere el cargado del COV y del oxidante o del precursor del oxidante sin la presencia de compuesto de referencia. Todos los experimentos de productos de las reacciones estudiadas se realizaron en

presencia de aire sintético (mezcla de  $N_2$  y  $O_2$ ). Los espectros infrarrojos se registraron en el intervalo de  $700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$ .

A continuación se describirán las condiciones específicas para los estudios de productos de las reacciones estudiadas.

- Los experimentos para identificar y cuantificar los productos debido a la reacción de  $\beta$ -ocimeno con radicales OH se realizaron a 298 K y 760 Torr de presión total, en presencia y ausencia de  $NO_x$  de manera a simular los productos que se formarían en un ambiente remoto y contaminado, respectivamente. Las mezclas de reacción  $\beta$ -ocimeno/ $H_2O_2$ /aire fueron irradiadas por periodos de 17–18 minutos, y las mezclas de reacción  $\beta$ -ocimeno/ $H_2O_2$ / $NO$ /aire por periodos de 11–14 minutos a una  $\lambda=254\text{ nm}$ . Las concentraciones iniciales de los reactantes (en ppmV) fueron: (1,6–2) para  $\beta$ -ocimeno, 3 para  $NO$  y 7 para  $H_2O_2$ . Se registraron 20 espectros por co-adición de 60 interferogramas. El reactante y los productos formados fueron monitoreados en las siguientes frecuencias de absorción (en  $cm^{-1}$ ): 2700–3150 para  $\beta$ -ocimeno, 1217 para acetona, 952 para metil vinil cetona, 1764 para glicolaldehído, 2766 para formaldehído, 1184 para ácido acético y 1163 para nitrato de peroxiacetilo.
- El estudio de los productos formados debido a la reacción  $\beta$ -ocimeno con  $O_3$  se llevó a cabo a 298 K y 750 Torr de presión total (en ausencia de  $NO_x$ ). Las concentraciones iniciales de los reactantes (en ppmV) fueron: (1–2) para  $\beta$ -ocimeno y 7–8 para  $O_3$ . Se registraron 20 espectros por co-adición de 30 interferogramas. El reactante y los productos identificados fueron monitoreados en las siguientes frecuencias de absorción (en  $cm^{-1}$ ): 2700–3150 para  $\beta$ -ocimeno, 1217 para acetona, 2766 para formaldehído, 2835 para metil glioxal y 1107 para hidroxiacetona.

#### **5.2.5.2.2. Reacciones de canfeno con radicales OH y con moléculas de $O_3$**

La identificación y cuantificación de los productos formados debido a las reacciones de canfeno con radicales OH y moléculas de  $O_3$  se llevaron a cabo en la cámara de cuarzo de 1080 L acoplada a un FTIR. Todos los experimentos se realizaron en presencia de aire sintético (mezcla de  $N_2$  y  $O_2$ ).

A continuación se detallarán las condiciones específicas para los estudios de productos de las reacciones de interés en esta tesis.

- Los experimentos de productos para la reacción de canfeno con radicales OH se realizaron a 298 K y 760 Torr, en presencia y ausencia de NO<sub>x</sub>. Las mezclas de reacción canfeno/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/aire fueron irradiadas por periodos de 12–14 minutos y las mezclas canfeno/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NO/aire por periodos de 9–12 minutos a una  $\lambda=254$  nm. Las concentraciones iniciales de los reactantes (en ppmV) fueron: (1–1,6) para canfeno, 3 para NO y 7 para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se registraron 18 espectros por co-adición de 60 interferogramas. El reactante y los productos identificados fueron monitoreados en las siguientes frecuencias de absorción (en cm<sup>-1</sup>): 882 para canfeno, 1217 para acetona y 2766 para formaldehído.
- El estudio de productos de la reacción de canfeno con O<sub>3</sub> se llevó a cabo a 298 K y 750 Torr (en ausencia de NO<sub>x</sub>). Las concentraciones iniciales de los reactantes (en ppmV) fueron: (1,2–1,5) para canfeno y 7–8 para O<sub>3</sub>. Se registraron 18 espectros por co-adición de 30 interferogramas. El reactante y el producto identificado fueron monitoreados en las siguientes frecuencias (en cm<sup>-1</sup>): 882 para canfeno y 2766 para formaldehído.

#### **5.2.5.2.3. Reacciones de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal con moléculas de O<sub>3</sub>**

- Los experimentos para identificar y cuantificar los productos debido a las reacciones de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal con O<sub>3</sub> se llevaron a cabo a 298 K y 750 Torr. Las concentraciones iniciales de los reactantes (en ppmV) fueron: (0,8–0,9) para (*E*)-2-heptenal, (0,7–0,8) para (*E*)-2-octenal, (0,6–0,7) para (*E*)-2-nonenal y 6–8 para O<sub>3</sub>. Para cada experimento se registró 20 espectros por co-adición de 80 interferogramas. Los reactantes fueron monitoreados en las siguientes frecuencias de absorción (en cm<sup>-1</sup>): 3077–2657 para (*E*)-2-heptenal, 3000–2650 para (*E*)-2-octenal, 3011–2649 para (*E*)-2-nonenal, 2748–2910 para glioxal, 2650–3000 para pentanal, 2600–3000 para hexanal y 2650–3000 para heptanal.

#### **5.2.5.3. Reactivos utilizados**

Se utilizaron los siguientes gases y COVs en los que se detalla proveedor y pureza: nitrógeno (Air Liquide, 99.999%), aire sintético (Air Liquide, 99.999%), óxido nítrico (Messer Griesheim, 99.5%),  $\beta$ -ocimeno mezcla de isómeros (*E*)/(*Z*) (Aldrich,



≥90%), 2,3-dimetil-2-buten (Aldrich, 98%), isobuteno (MesserGriesheim, 99%), canfeno (Aldrich, 95%), *o*-cresol (Aldrich, 99+%), eteno (Messer Griesheim, 99%), (*E*)-2-heptenal (Aldrich 97%), (*E*)-2-octenal (Aldrich, ≥95%), (*E*)-2-nonenal (Aldrich, 97%), propionato de vinilo (Aldrich, 98%) , 1,3-butadieno (Aldrich, 99%), acetato de (*E*)-2-hexenilo (Aldrich ≥ 98%), 4-metil-3-penten-2-ona (Aldrich, 90%), (*E*)-3-hexen-1-ol (Aldrich 97%), 2-buten-1-ol (Aldrich 96%), metacrilato de *n*-butilo (Aldrich 99%), acrilato de *n*-butilo (Fluka 99%), peróxido de hidrógeno (Cicarelli 30%), cloruro de oxalilo (Aldrich 99%).

## 5.2.6. Análisis de resultados

### 5.2.6.1. Análisis de resultados de los experimentos cinéticos

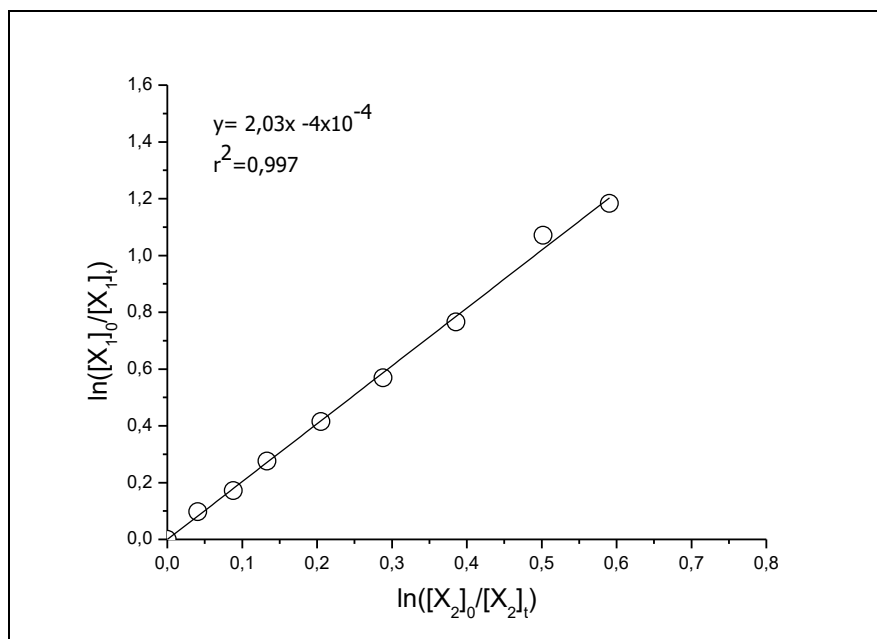
#### 5.2.6.1.1. Análisis de resultados cinéticos a través de espectroscopía FTIR

Una vez registrados todos los espectros infrarrojos de las reacciones estudiadas, estos se analizan con el programa OMNIC. Este análisis consiste en obtener los factores de sustracción, los cuales permiten conocer la concentración de los compuestos para cada tiempo de reacción colectado. El factor de sustracción ( $f_{\text{sustracción}}$ ) lo proporciona el programa al sustraer la misma banda del COV (compuesto a estudiar o de referencia) del espectro de la mezcla de reacción de un espectro de referencia (espectro de muestra pura de concentración  $C_{\text{COV}}$ ). Este factor de sustracción indica la relación de concentraciones que existe entre el espectro obtenido en el experimento cinético y el espectro de referencia del COV de interés o del espectro del compuesto de referencia.

De esta manera, se obtienen distintos factores, tanto para el COV de interés como para el compuesto de referencia, a medida que avanza la reacción (estos factores deben ir disminuyendo en el tiempo). Entonces, la concentración de los compuestos en un tiempo  $t$  ( $C_t$ ) será:

$$C_t = f_{\text{sustracción}} \times C_{\text{COV}} \quad (\text{Ec. 5.12})$$

Para obtener los datos cinéticos se emplearon los factores de sustracción, y seguidamente se utiliza la ecuación del método relativo (ecuación 5.9) de cuya pendiente se obtiene la relación entre las constantes de velocidad de la reacción de interés y de la reacción de referencia. En la Figura 5.10 se presenta un ejemplo del gráfico obtenido para la determinación de la constante de velocidad de una reacción.



**Figura 5.10.** Representación gráfica empleada para determinar la constante de velocidad de una reacción mediante el método relativo, junto con los parámetros del ajuste lineal.

Este tipo de gráfico se obtuvo para cada experimento cinético, de cuya pendiente ( $k_1/k_2$ ), se obtiene la constante de velocidad de la reacción de interés ( $k_1$ ).

$$k_1 = k_2 \times \text{valor de la pendiente} \quad (\text{Ec. 5.13})$$

Siendo,  $k_2$  la constante de velocidad conocida de la reacción de referencia.

Los errores de las constantes de velocidad en todas las determinaciones son  $2\sigma$  de la desviación estándar del ajuste lineal y la contribución de la incertidumbre de las constantes de velocidad de las reacciones de referencia.

#### 5.2.6.1.2. Análisis de resultados cinéticos a través de CG-FID

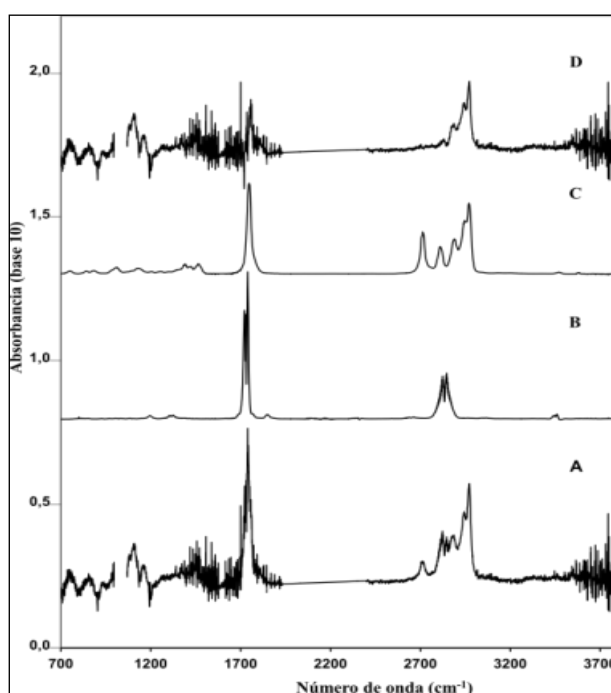
El COV de interés y el compuesto de referencia se identifican por su tiempo de retención al eluir a través de la columna cromatográfica, por lo tanto, de cada cromatograma obtenido se determinan las áreas de los picos utilizando el programa Class 5000. Las áreas cromatográficas son proporcionales a la concentración, por lo tanto, para un determinado compuesto la relación entre las áreas antes del inicio de la reacción y después de la reacción es proporcional a la relación de las concentraciones antes y después de reacción. Las áreas del COV y del compuesto de referencia fueron utilizadas para determinar las constantes de velocidad de la reacción de interés utilizando la ecuación del método relativo (ecuación 5.9).

## 5.2.6.2. Análisis de los resultados de los experimentos sobre estudios de productos de reacción

### 5.2.6.2.1. Identificación de los productos de reacción utilizando FTIR

Los productos de las reacciones estudiadas fueron identificados comparando espectros infrarrojos de referencia del compuesto propuesto como producto mediante el programa OMNIC. Para realizar estas identificaciones, los remanentes del COV estudiado, del precursor o del oxidante en cuestión y el agua fueron previamente sustraídos del espectro de reacción obtenido.

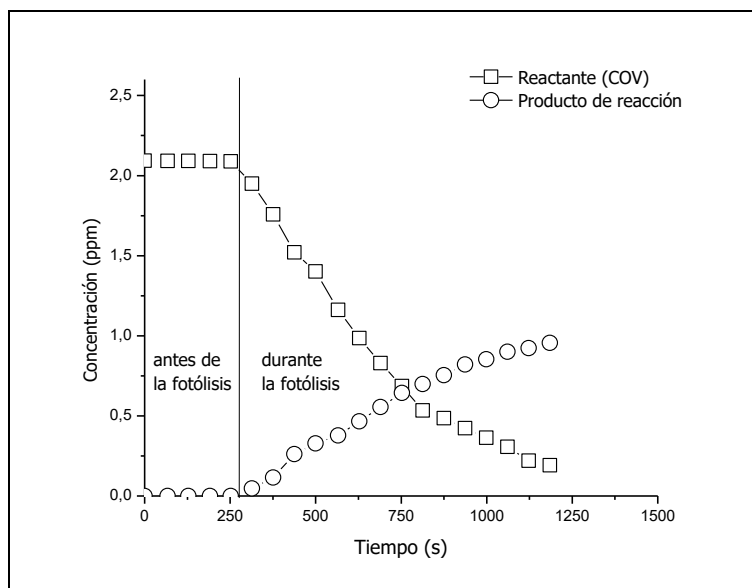
Una vez que el producto es identificado, se seleccionó una banda del espectro y se procedió a la sustracción de la misma obteniéndose los factores de sustracción utilizados para la cuantificación de este producto (el procedimiento completo de cuantificación se detalla en la siguiente sección). El procedimiento se repite hasta identificar/cuantificar todos los productos posibles y al final se obtuvo un espectro residual de productos, que contenía las bandas de absorción de aquellos productos no identificados (véase Figura 5.11).



**Figura 5.11.** Ejemplo de un esquema de identificación de productos de reacción de un COV con  $O_3$  mediante espectroscopía FTIR. **A** representa los espectros de los productos luego de la sustracción de los reactantes (COV,  $O_3$ ,  $H_2O$ ), **B** y **C** son los espectros de referencia de los productos identificados y **D** es el espectro de los productos no identificados (espectro residual) luego de la sustracción de los productos identificados (**B** y **C**) al espectro **A**.

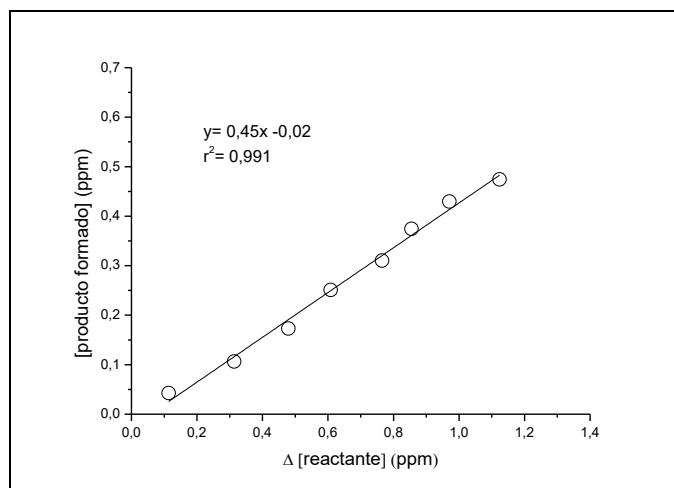
#### 5.2.6.2.2. Cuantificación de los productos de reacción utilizando FTIR

Después de identificar los productos formados, se determinaron las concentraciones del COV de interés y del producto formado (ecuación 5.12), estas concentraciones se pueden representar en función del tiempo de reacción como se muestra en el gráfico de la Figura 5.12. En este gráfico se observa la disminución de la concentración del COV de interés a medida que reacciona con un determinado oxidante y el incremento en la concentración de producto una vez iniciada la reacción.



**Figura 5.12.** Gráfico del perfil de concentración del reactante (COV) y un producto de reacción. El gráfico representa un ejemplo de una reacción de un COV con radicales OH. Se muestran las concentraciones antes y después de iniciada la reacción.

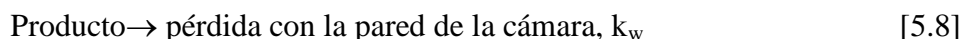
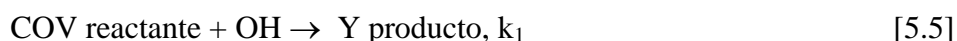
Para calcular el rendimiento de los productos de reacción se representó la concentración del producto formado en función de la concentración del reactante que reaccionó a cada tiempo de reacción. Este gráfico de rendimiento se muestra en la Figura 5.13. El ajuste lineal de los datos permitió obtener de la pendiente de la recta el rendimiento del producto de reacción. El error informado está asociado a  $2\sigma$  de la desviación estándar de la regresión lineal combinada con las incertidumbres en las concentraciones del espectro de referencia. El rendimiento se puede expresar en porcentaje (%) al multiplicar el rendimiento obtenido por 100.



**Figura 5.13.** Ejemplo de un gráfico para la determinación del rendimiento de un producto de reacción, junto con los parámetros del ajuste lineal.

Los productos formados pueden reaccionar con el oxidante en cuestión, fotolizarse o adsorberse en las paredes de la cámara, en estos casos, en el gráfico de rendimiento se notará una curvatura hacia abajo indicando pérdida en la concentración del producto formado. Mientras que, si se observa una curvatura hacia arriba indicaría principalmente formación secundaria del producto en cuestión (una formación secundaria ocurre cuando existen otras vías de formación de un determinado producto que no proviene debido a la reacción entre los reactantes iniciales).

En este trabajo se cuantificaron productos de reacción debido a reacciones de un determinado COV con radicales OH y con O<sub>3</sub>, respectivamente. Para verificar la posible pérdida de los productos formados debido a reacciones con el radical OH en las reacciones estudiadas (reacciones con radicales OH), pérdidas con la pared o por fotólisis se empleó el método propuesto por Tuazón y colab. (1986).



Donde, Y es el rendimiento del producto de la reacción de interés (producto primario) con constante de velocidad  $k_1$ ,  $k_x$  es la constante de velocidad para la reacción del producto primario con OH,  $k_{hv}$  es la constante de fotólisis del producto primario y  $k_w$  es la constante de pérdidas con la pared de la cámara.

Asumiendo una concentración estacionaria del radical OH durante el tiempo de reacción, se tiene:

$$[\text{COV}]_{t_2} = [\text{COV}]_{t_1} \times e^{-(k_1[\text{OH}]) \times (t_2 - t_1)} \quad (\text{Ec. 5.14})$$

$$[\text{producto}]_{t_2} = [\text{producto}]_{t_1} \times (e^{-(k_x[\text{OH}] + k_{hv} + k_w) \times (t_2 - t_1)}) + \left( \frac{Y_{t_2-t_1} \times [\text{COV}]_{t_1} \times k_1[\text{OH}]}{(k_x - k_1) \times [\text{OH}] + k_{hv} + k_w} \right) \times (e^{-(k_1[\text{OH}]) \times (t_2 - t_1)} - e^{-(k_x[\text{OH}] + k_{hv} + k_w) \times (t_2 - t_1)}) \quad (\text{Ec. 5.15})$$

Donde,  $[\text{COV}]_{t_1}$ ,  $[\text{COV}]_{t_2}$ ,  $[\text{producto}]_{t_1}$  y  $[\text{producto}]_{t_2}$  son las concentraciones del COV y del producto a tiempos  $t_1$  y  $t_2$ , respectivamente,  $Y_{t_1-t_2}$  es el rendimiento de formación del producto primario en el tiempo  $t_1$  y  $t_2$ . La concentración del oxidante  $[\text{OH}]$  se calcula a partir del decaimiento del COV utilizando la constante de velocidad de reacción  $\text{COV} + \text{OH}$ , según la siguiente ecuación:

$$[\text{OH}] = \frac{\ln[\text{COV}]_{t_2} / \ln[\text{COV}]_{t_1}}{k_{OH}^{COV} \times (t_2 - t_1)} \quad (\text{Ec. 5.16})$$

A través de las ecuaciones 5.14 y 5.15 se puede calcular  $Y_{t_1-t_2}$ . La concentración del producto de reacción corregida está dada por la siguiente ecuación:

$$[\text{producto}]_{t_2}^{corr} = [\text{producto}]_{t_1}^{corr} + Y_{t_2-t_1} \times ([\text{COV}]_{t_1} - [\text{COV}]_{t_2}) \quad (\text{Ec. 5.17})$$

Donde,  $[\text{producto}]_{t_2}^{corr}$  y  $[\text{producto}]_{t_1}^{corr}$  son las concentraciones del producto primario corregida a los tiempos  $t_2$  y  $t_1$ , respectivamente. Luego, estas concentraciones de productos corregidas son representadas en el gráfico de rendimiento. Sin embargo, si las correcciones son  $\leq 1\%$ , éstas pueden considerarse no significativas y el rendimiento del producto obtenido no se corrige.

### 5.3. Bibliografía

Arthur, C. y Pawliszyn, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.* **1990**, 62, 2145–2148

Atkinson, R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and Alkenes. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, 26, 215–290

Atkinson, R. y Arey, J. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 2, S197-S219.

Atkinson, R.; Aschmann, S. M. y Carter, W. P. Effects of ring strain on gas-phase rate constants. 2. OH radical reactions with cycloalkenes. *Int. J. Chem. Kinet.* **1983**, 15, 1161–1177

- Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Fitz, D. R.; Winer, A. M. y Pitts, Jr. J. N. Rate constants of O<sub>3</sub> with selected organics at 296 K. *Int. J. Chem. Kin.* **1982**, 14, 13–18
- Barnes, I.; Becker, K. H. y Mihalopoulos, N. An FTIR product study of the photooxidation of dimehtyl disulfide. *J. Atmos. Chem.* **1994**, 18, 267–289
- Blanco, M. B.; Bejan, I.; Barnes, I.; Wiesen, P. y Teruel, M. A. The Cl-initiated oxidation of CH<sub>3</sub>C(O)OCH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>C(O)OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, and CH<sub>2</sub>=CHC(O)O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> in the troposphere. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2009a**, 16, 641–648
- Blanco, M. B.; Bejan, I.; Barnes, I.; Wiesen, P. y Teruel, M. A. Temperature-dependent rate coefficients for the reactions of Cl atoms with methyl methacrylate, methyl acrylate and butyl methacrylate at atmospheric pressure. *Atmos. Environ.* **2009b**, 43, 5996–6002
- Cometto, P.; Dalmaso, P. R.; Taccone, R. A.; Lane, S. I.; Oussar, F.; Daële, V.; Mellouki, A. y Le Bras, G. Rate coefficients for the reaction of OH with a series of unsaturated alcohols between 263 and 371 K. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 19, 4444–4450
- Ezell, M. J.; Wang, W.; Ezell, A. A.; Soskin, G. y Finlayson-Pitts, B. J. Kinetics of the reactions of chlorine atoms with a series of alkenes at 1 atm y 298 K: structure and reactivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 5813–5820
- Gaona-Colmán, E.; Blanco, M. B.; Barnes, I. y Teruel, M. A. Gas phase kinetics for the ozonolysis of *n*-butyl methacrylate, ethyl crotonate and vinyl propionate under atmospheric conditions. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 579, 11–15
- Gibilisco, R. G.; Santiago, A. N. y Teruel, M. A. OH-initiated degradation of a series of hexenols in the troposphere. Rate coefficients at 298 K y 1 atm. *Atmos. Environ.* **2013**, 77 358–364
- Pawliszyn, J. *Solid phase microextraction: theory and practice*. Wiley-VCH. Inc. New York, EEUU, **1997**
- Treacy, J.; El Hag, M.; O'Farrel, D. y Sidebottom, H. Reactions of ozone with unsaturated organic compounds. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1992**, 3, 422–427
- Tuazón, E. C.; Mac Leod, H.; Atkinson, R. y Carter, W. P. L.  $\alpha$ -Dicarbonyl yields from NO<sub>x</sub>–air photooxidations of a series of aromatic hydrocarbons in air. *Environ. Sci. Technol.* **1986**, 20, 383–387
- Villanueva, S.; Vegas, A.; Fernández-Escudero, J. A., Iñiguez, M., Rodríguez-Mendez, M. L. y de Saga, J. A. SPME coupled to an array MOS sensors: reduction of the interferences caused by water and ethanol during the analysis of red wines. *Sens. Actuators B-Chem.* **2006**, 120, 1, 278–287

## **CAPÍTULO 6**

### **Resultados y discusión:**

#### **Reacciones de los monoterpenos $\beta$ -ocimeno y canfeno con radicales OH, moléculas de O<sub>3</sub> y átomos de Cl**



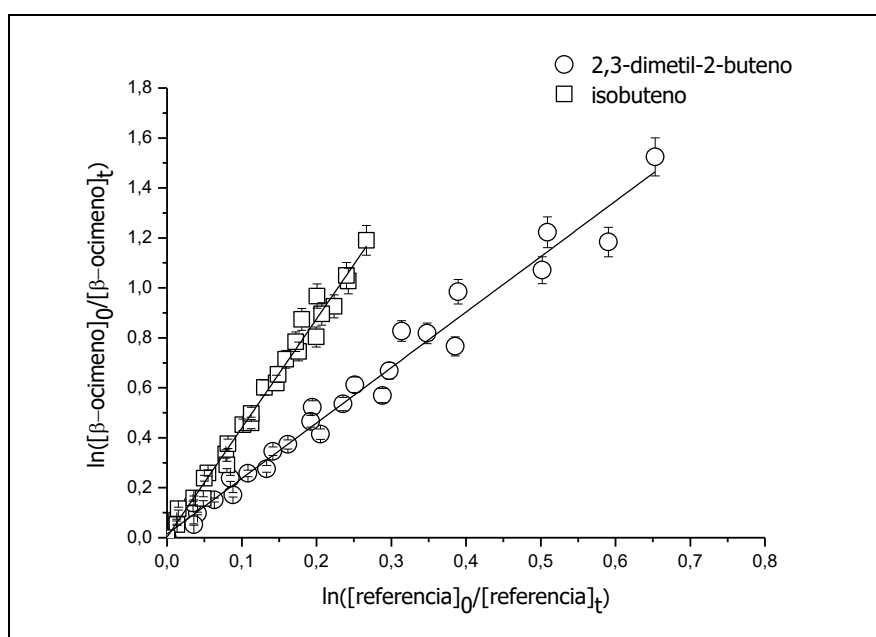
## 6. Resultados y discusión: Reacciones de los monoterpenos $\beta$ -ocimeno y canfeno con radicales OH, moléculas de $O_3$ y átomos de Cl

### 6.1. $\beta$ -ocimeno

#### 6.1.1. Estudio cinético de la reacción de radicales OH con $\beta$ -ocimeno

##### 6.1.1.1. Estudio cinético a 298 K

La constante de velocidad para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno fue medida relativa a isobuteno y 2,3-dimetil-2-buteno a  $(298 \pm 2)$  K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno. En la Figura 6.1 se presentan los datos cinéticos obtenidos para esta reacción con los dos compuestos de referencia. Estos datos provienen de tres experimentos con cada referencia y puede observarse una buena correlación lineal en cada uno de ellos.



**Figura 6.1.** Gráfico de los datos cinéticos para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno medidos relativos a 2,3-dimetil-2-buteno e isobuteno a  $(298 \pm 2)$  K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

En la Tabla 6.1 se presentan las relaciones entre  $k_{\beta\text{-ocimeno}}/k_{\text{referencia}}$  obtenidas del ajuste lineal de cada gráfico cinético (estos gráficos se presentan en el anexo A1.1) y las constantes de velocidad obtenidas para cada uno de los experimentos. Además, se presenta el valor promedio de todos los resultados.

**Tabla 6.1.** Relación entre las constantes de velocidad  $k_{\beta\text{-ocimeno}}/k_{\text{referencia}}$  y constantes de velocidad obtenida para las reacciones de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno a  $(298 \pm 2)$  K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

| Reacción              | Referencia           | $k_{\beta\text{-ocimeno}}/k_{\text{referencia}}$ | $k_{\beta\text{-ocimeno}} \times 10^{10}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|-----------------------|----------------------|--|---|
| $\beta$ -ocimeno + OH | 2,3-dimetil-2-buteno | $2,04 \pm 0,04$                                  | $2,2 \pm 0,1$   |
|                       | 2,3-dimetil-2-buteno | $2,33 \pm 0,06$                                  | $2,5 \pm 0,2$   |
|                       | 2,3-dimetil-2-buteno | $2,34 \pm 0,05$                                  | $2,6 \pm 0,2$   |
|                       | Isobuteno            | $4,75 \pm 0,11$                                  | $2,4 \pm 0,5$   |
|                       | Isobuteno            | $4,25 \pm 0,08$                                  | $2,2 \pm 0,5$   |
|                       | Isobuteno            | $4,32 \pm 0,07$                                  | $2,2 \pm 0,5$   |
| <b>promedio:</b>      |                      |  | <b><math>2,4 \pm 0,5</math></b>   |

Se recomienda el valor promedio como constante de velocidad de la reacción estudiada, ya que se observa buena reproducibilidad de los valores de cada experimento y entre referencias.

En literatura existen valores previos de constantes de velocidad para la reacción OH con  $\beta$ -ocimeno. Kim y colab. (2011) han informado un valor de  $k_{(\beta\text{-ocimeno} + \text{OH})} = (3,03 \pm 0,44) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  a 298 K medida relativa a isobuteno. Estos autores realizaron los experimentos en una celda de cuarzo de  $160 \text{ cm}^3$  usando una CG-EM como técnica de detección. El valor de la constante a 298 K informado por estos autores proviene de utilizar la expresión de Arrhenius obtenida por los mismos. Por otra parte, Atkinson y colab. (1986) han determinado una constante de velocidad de  $(2,50 \pm 0,19) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  para la misma reacción a 294 K, la cual fue medida relativa a 2,3-dimetil-2-buteno. Estos autores llevaron a cabo sus experimentos en una cámara de teflón de 6400 L empleando como sistema de análisis CG-FID. Finalmente, Grimsrud y colab. (1975) han informado, para la misma reacción, un valor de constante de velocidad de  $3,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  a 301 K medida relativa a isobuteno en un estudio semi-cuantitativo de la reacción en cuestión.

Al comparar los valores de estas constantes de velocidad con la determinada en este trabajo a 298 K  $((2,4 \pm 0,5) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1})$ , se observa un excelente acuerdo con el valor reportado por Atkinson y colab. (1986), además, está en buen acuerdo, dentro de los límites del error experimental, con el valor informado por Kim y colab. (2011). El valor de constante de velocidad obtenida en este trabajo para la

reacción estudiada es 36% más bajo que el valor informado por Grimsrud y colab. (1975).

#### 6.1.1.1.1. Relación de energía libre $k_{OH}$ vs $k_{O_3}$

Las correlaciones de energía libre son utilizadas para estimar las constantes de velocidad para reacciones de compuestos orgánicos con los oxidantes atmosféricos que no han sido determinados experimentalmente. Estas correlaciones están basadas en la suposición que la adición electrofílica de los oxidantes (radicales OH, átomos O ( $^3P$ ), radicales  $NO_3$ , moléculas de  $O_3$  y átomos de Cl) a los compuestos insaturados procede a través de mecanismos de reacción similares. Por lo tanto, las constantes de velocidad de reacción de los COVs con los oxidantes atmosféricos deben tener una correlación lineal entre ellos (Gaffney y Levine, 1979; Atkinson, 1985; Grosjean y Williams, 1992; Blanco y colab. 2009).

En este trabajo, se presenta la correlación entre el  $\log k_{OH}$  y  $\log k_{O_3}$  de reacciones de una serie de alquenos acíclicos y terpenos que poseen dobles enlaces conjugados. En la Tabla 6.2 se presentan una lista de constantes de velocidad para reacciones de diferentes alquenos y terpenos con radicales OH y moléculas de  $O_3$ .

En la Figura 6.2 se presenta un gráfico de los valores de  $\log k_{O_3}$  respecto a los valores de  $\log k_{OH}$  y como puede observarse se ha obtenido una correlación razonable entre los mismos. Del ajuste lineal ( $r^2 = 0,89$ ) de los datos del gráfico de la Figura 6.2 se obtiene la siguiente expresión (constante de velocidad en unidades de  $cm^3 molécula^{-1} s^{-1}$ ):

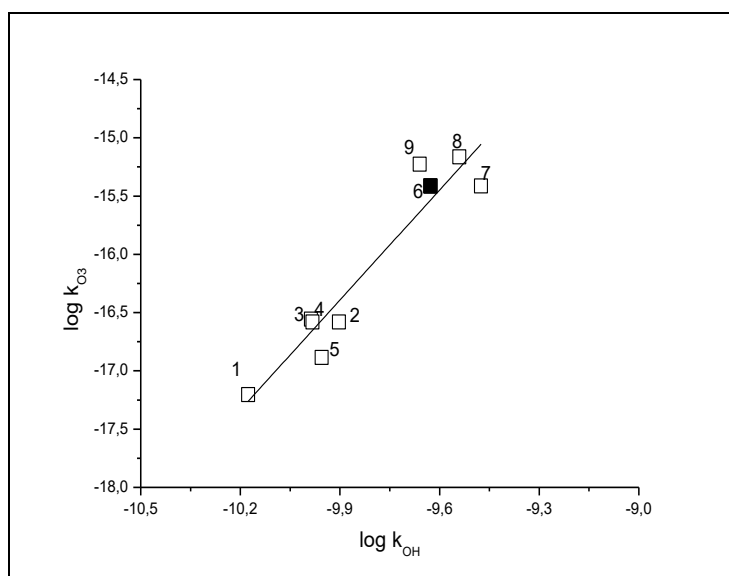
$$\log k_{O_3} = (3,2 \pm 0,4) \log k_{OH} + (14,8 \pm 3,8) \quad (\text{Ec. 6.1})$$

La correlación indicaría que el mecanismo de reacción de radicales OH con los alquenos y terpenos con doble enlace conjugado es similar al mecanismo de reacción de moléculas de  $O_3$  con los mismos compuestos insaturados. Esto significa que el paso inicial de reacción, es decir, la adición de radicales OH o de moléculas de  $O_3$  al doble enlace del compuesto orgánico insaturado es un paso reversible que forma un aducto, el cual, en pasos subsiguientes deriva en la formación de productos (Atkinson, 1985; Atkinson y colab., 1986). Esta correlación puede ser utilizada para obtener una estimación razonable de la constante de velocidad para las reacciones de radicales OH o de moléculas de  $O_3$  con compuestos poli-insaturados, cuyas constantes de velocidad no hayan sido determinadas experimentalmente.

**Tabla 6.2.** Constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH y moléculas de O<sub>3</sub> con una serie de alquenos acíclicos y terpenos con doble enlaces conjugados.

| Nº | Compuestos  | $k_{OH} \times 10^{10}$<br>(cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $k_{O_3} \times 10^{17}$<br>(cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|----|---|--|---|
| 1  | CH <sub>2</sub> =CHCH=CH <sub>2</sub><br>1,3-butadieno  | 0,666 <sup>a</sup>   | 0,624 <sup>a</sup>  |
| 2  | CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub><br>2,3-dimetill-1,3-butadieno   | 1,25 <sup>a</sup>  | 2,62 <sup>a</sup>   |
| 3  | CH <sub>2</sub> =CHCH=CHCH <sub>3</sub><br>1,3-pentadieno   | 1,03 <sup>a</sup>  | 2,78 <sup>a</sup>   |
| 4  | CH <sub>2</sub> =CHCH=CHCH=CH <sub>2</sub><br>1,3,5-hexatrieno  | 1,04 <sup>a</sup>  | 2,62 <sup>a</sup>   |
| 5  | CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub><br>Isopreno  | 1,11 <sup>a</sup>  | 1,30 <sup>a</sup>   |
| 6  | CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub><br><b>β-ocimeno</b>  | 2,4 <sup>b</sup>   | 3,7 <sup>b</sup>  |
| 7  | CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(=CH <sub>2</sub> )CH=CH <sub>2</sub><br>β-mirceno   | 3,35 <sup>c</sup>  | 38,5 <sup>c</sup>   |
| 8  | CH <sub>2</sub> =CHC(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub><br>β-farneseno | 2,88 <sup>c</sup>  | 68,6 <sup>c</sup>   |
| 9  | CH <sub>2</sub> =CHC(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub><br>α-farneseno               | 2,19 <sup>c</sup>  | 59,4 <sup>c</sup>   |

<sup>a</sup> NIST Chemical Kinetics Database; <sup>b</sup> (este trabajo); <sup>c</sup> Kim y colab. (2011)

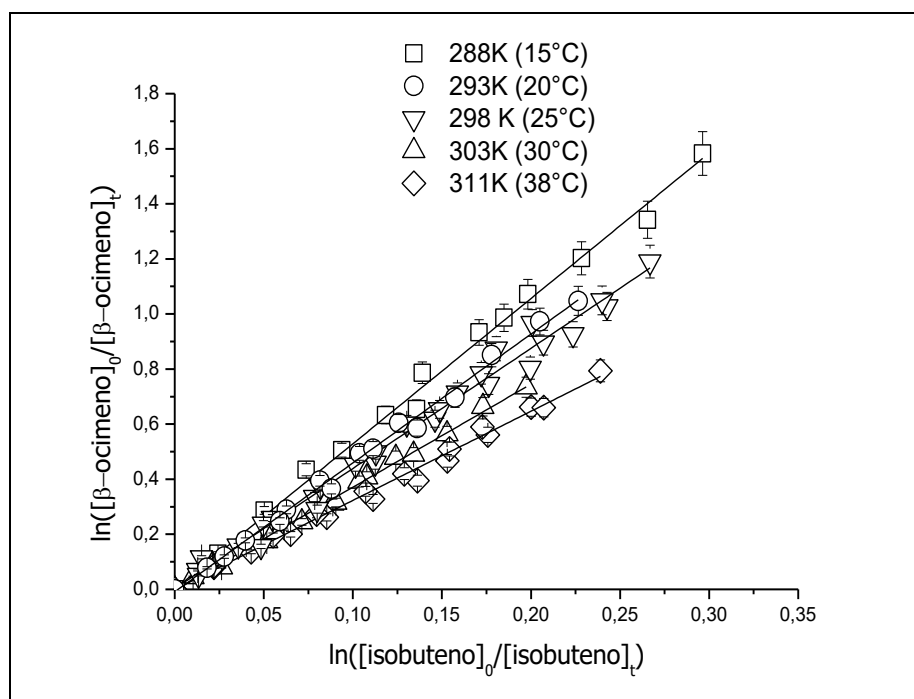


**Figura 6.2:** Gráfico de energía libre del log k<sub>O<sub>3</sub></sub> respecto al log k<sub>OH</sub> a temperatura ambiente para una serie de alquenos acíclicos y terpenos con doble enlace conjugado (véase Tabla 6.2 para la interpretación de los números presentados en el gráfico).

### 6.1.1.2. Dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura en el intervalo 288–311 K

La dependencia de la constante de velocidad para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno fue estudiada en el intervalo de temperatura de 288–311 K y  $(760 \pm 10)$  Torr utilizando isobuteno como compuesto de referencia. En la Figura 6.3 se presentan los datos cinéticos obtenidos en los experimentos llevados a cabo a 288, 293, 298, 303 y 311 K graficados según la ecuación del método relativo (ecuación 5.9). Se realizaron dos experimentos cinéticos para cada temperatura y las constantes correspondientes se presentan en el anexo A1.2, Tabla A1.2. Se observa buena correlación lineal de los datos a todas las temperaturas utilizadas.

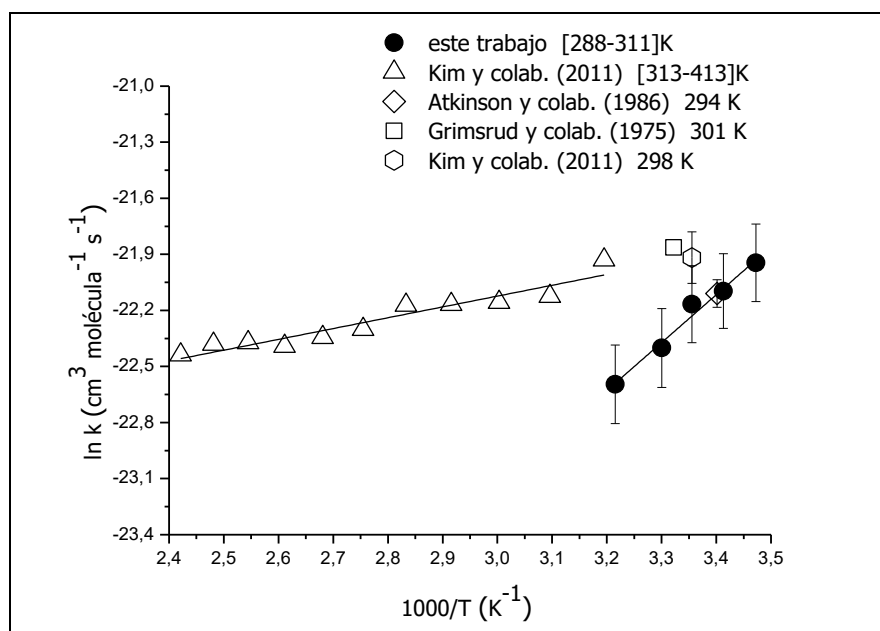
Las constantes de velocidad para la reacción en estudio se determinaron del ajuste lineal de cada gráfico cinético a su correspondiente temperatura (véase anexo A1.2). En la Tabla 6.3 se presentan los valores promedio, con los cuales se obtuvo el gráfico de Arrhenius de Figura 6.4.



**Figura 6.3.** Gráfico de los datos cinéticos para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno medido relativo a isobuteno en atmósfera de  $\text{N}_2$  en el intervalo de temperatura (288–311) K.

**Tabla 6.3.** Constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius para las reacciones de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno en el intervalo de temperatura (288–311) K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

| Temperatura<br>(K) | $k_{\beta\text{-ocimeno}} \times 10^{10}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | $-E_a/R$ (K)   | $A \times 10^{14}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|--------------------|---|----------------|--|
| 288                | $2,9 \pm 0,7$   | $2567 \pm 211$ | $4,0 \pm 0,7$  |
| 293                | $2,5 \pm 0,6$   | ---            | ---  |
| 298                | $2,4 \pm 0,5$   | ---            | ---  |
| 303                | $1,9 \pm 0,4$   | ---            | ---  |
| 311                | $1,5 \pm 0,4$   | ---            | ---  |



**Figura 6.4:** Gráfico de Arrhenius de los datos cinéticos obtenidos para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno en el intervalo de temperatura (288–311) K. Estos datos son comparados con el gráfico de Arrhenius obtenido por Kim y colab. (2011) y con valores de las constantes de velocidad para la misma reacción a temperaturas individuales obtenidas por otros autores (véase leyenda en el gráfico).

La siguiente expresión de Arrhenius ha sido obtenida del ajuste lineal de los datos presentados en la Figura 6.4:

$$k_{(\text{OH}+\beta\text{-ocimeno})} = (4,0 \pm 0,7) \times 10^{-14} \exp^{[(2567 \pm 211)/T]} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

De acuerdo a la Figura 6.4, se observa que la constante de velocidad para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno presenta un aumento con de la temperatura en el intervalo estudiado (288–311) K. Al realizar la comparación de los datos cinéticos presentados en esta tesis con los informados previamente en literatura, surgen las siguientes observaciones. Kim y colab. (2011) determinaron una dependencia negativa de la constante de velocidad con la temperatura para la misma reacción en el intervalo de (313–413) K, el gráfico de Arrhenius de estos autores se presenta a modo de comparación con el gráfico de Arrhenius obtenido en esta tesis (Figura 6.4), donde la expresión de Arrhenius estimada por los mismos es  $k = 4,35 \times 10^{-11} \exp^{[(579 \pm 59)/T]} \text{ (cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ . Además, en la misma figura se indican las constantes de velocidad a otras temperaturas (301, 298 y 294 K) para la misma reacción obtenidas por Grimsrud y colab. (1975), Kim y colab. (2011) y Atkinson y colab. (1986), respectivamente. En la Figura 6.4 se observa que la dependencia negativa de la constante de velocidad con la temperatura obtenida en este trabajo es más pronunciada que la de Kim y colab. (2011), dado que el valor de  $E_a/R$  en este trabajo para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno es aproximadamente 4 veces el valor de  $E_a/R$  determinado por Kim y colab. (2011) para la misma reacción, es probable que el motivo de esta diferencia se deba a los distintos equipamientos experimentales utilizados. Los autores llevaron a cabo los experimentos en una celda de cuarzo de  $160 \text{ cm}^3$  acoplada a un espectrómetro de masas (EM).

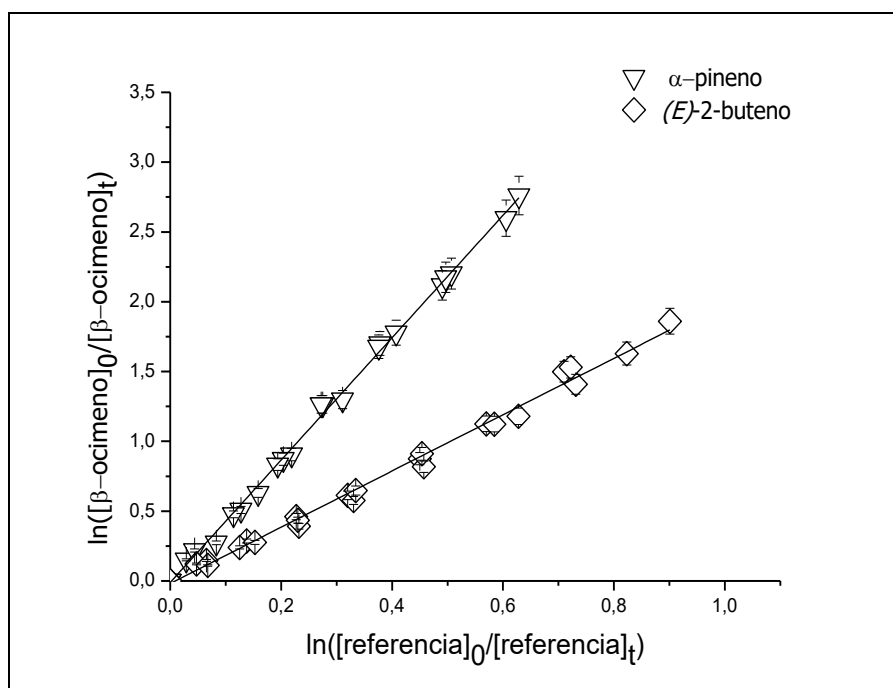
Esta dependencia negativa de la constante de velocidad para las reacciones de  $\beta$ -ocimeno con radicales OH puede justificarse desde una base cualitativa asumiendo que el tiempo de vida del complejo bimolecular excitado formado entre el radical OH y el monoterpeno se descompone nuevamente hacia reactantes a medida que se incrementa la temperatura. La probabilidad de que el aducto excitado sea estabilizado por colisión con un tercer cuerpo (por ejemplo, nitrógeno) disminuye con el incremento de la temperatura, por lo tanto, dichos aductos tienden a descomponerse generando nuevamente los reactantes. Alternativamente, las reacciones termomoleculares pueden tratarse como la suma de reacciones bimoleculares individuales, resultando en una energía de activación efectiva para la reacción global, es decir, la energía de activación global es la suma de las energías para los pasos individuales. La energía de activación efectiva es negativa y la constante de velocidad disminuye con el incremento de la temperatura. Cuando la energía de activación para el complejo excitado es mayor que la

suma de las energías para su formación y subsiguiente generación de productos, éste se descompone hacia reactantes, por lo tanto, la dependencia de la constante de velocidad de la reacción presenta dependencia negativa con la temperatura (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

## 6.1.2. Estudio cinético de la reacción de moléculas de $O_3$ con $\beta$ -ocimeno

### 6.1.2.1. Estudio cinético a 298 K

El estudio cinético de las moléculas de  $O_3$  con  $\beta$ -ocimeno fue realizado a  $(298 \pm 2)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr utilizando como reacciones de referencia las ozonólisis de (*E*)-2-buteno y  $\alpha$ -pineno, respectivamente. En la Figura 6.5 se presentan los datos cinéticos medidos respecto a los dos compuestos de referencia. Cada gráfico representa tres experimentos para cada referencia (los gráficos individuales por experimento se presentan en el Anexo A2.1). Se observa un buen ajuste lineal de los datos. En la Tabla 6.4 se presentan las relaciones  $k_{\beta\text{-ocimeno}}/k_{\text{referencia}}$  y las constantes de velocidad de la reacción en estudio para cada experimento, además junto con el valor promedio.



**Figura 6.5:** Gráfico cinético para la reacción de moléculas de  $O_3$  con  $\beta$ -ocimeno medidos relativo a (*E*)-2-buteno y  $\alpha$ -pineno a  $(298 \pm 2)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr.



**Tabla 6.4.** Relaciones de constantes de velocidad  $k_{\beta\text{-ocimeno}}/k_{\text{referencia}}$  y constantes de velocidad obtenidas para las reacciones de moléculas de  $\text{O}_3$  con  $\beta$ -ocimeno para los experimentos llevados a cabo a  $(298 \pm 2)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

| Referencias           | $k_{\beta\text{-ocimeno}}/k_{\text{referencia}}$ | $k_{\beta\text{-ocimeno}} \times 10^{16}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|-----------------------|--|---|
| ( <i>E</i> )-2-buteno | $2,04 \pm 0,04$                                  | $3,9 \pm 0,8$   |
| ( <i>E</i> )-2-buteno | $1,89 \pm 0,05$                                  | $3,6 \pm 0,8$   |
| ( <i>E</i> )-2-buteno | $2,05 \pm 0,07$                                  | $3,9 \pm 0,9$   |
| $\alpha$ -pineno      | $4,39 \pm 0,08$                                  | $3,7 \pm 0,9$   |
| $\alpha$ -pineno      | $4,41 \pm 0,11$                                  | $3,7 \pm 0,9$   |
| $\alpha$ -pineno      | $4,39 \pm 0,06$                                  | $3,7 \pm 0,9$   |
| <b>promedio</b>       |  | <b><math>3,7 \pm 0,9</math></b>   |

Debido a que los valores de las constantes de velocidad obtenidos en cada experimento individual y entre las referencias presentan un buen acuerdo entre sí, se considera el promedio como el valor de la constante de velocidad recomendado para la reacción de ozonólisis de  $\beta$ -ocimeno.

Los experimentos para las reacciones de ozonólisis de  $\beta$ -ocimeno llevados a cabo en este trabajo fueron realizados en ausencia de capturadores de radicales OH, si bien, es sabido que las reacciones de ozonólisis producen radicales OH, los cuales pueden interferir en las mediciones cinéticas del tipo, realizadas en este trabajo. Esto implica que se requiere de altas concentraciones de los compuestos que actuarían como capturadores de los radicales OH para que sean realmente eficientes. Por lo tanto, estas altas concentraciones interferirían en el monitoreo de los reactantes en el sistema experimental empleado. Por ejemplo, el CO, capturador de radicales OH generalmente utilizado en las reacciones de ozonólisis de alquenos, es un compuesto que generaría menor interferencia con los espectros infrarrojos de los reactantes, pero la necesidad de emplear altas concentraciones de este gas dentro de la cámara de reacción implicaría la saturación del espectro. En consecuencia, en un intento por minimizar cualquier interferencia de los radicales OH en las mediciones cinéticas, éstas se realizaron en presencia de nitrógeno evitando mayores producciones de los radicales oxigenados.

Las constantes de velocidad para la reacción de ozonólisis de  $\beta$ -ocimeno a 298 K, medidos con dos compuestos de referencia distintos, presentan un buen acuerdo entre sí. Las constantes de velocidad de la ozonólisis de los compuestos de referencia ((*E*)-2-buteno y  $\alpha$ -pineno) difieren en un factor de 2 entre sí, por lo tanto, la interferencia en las

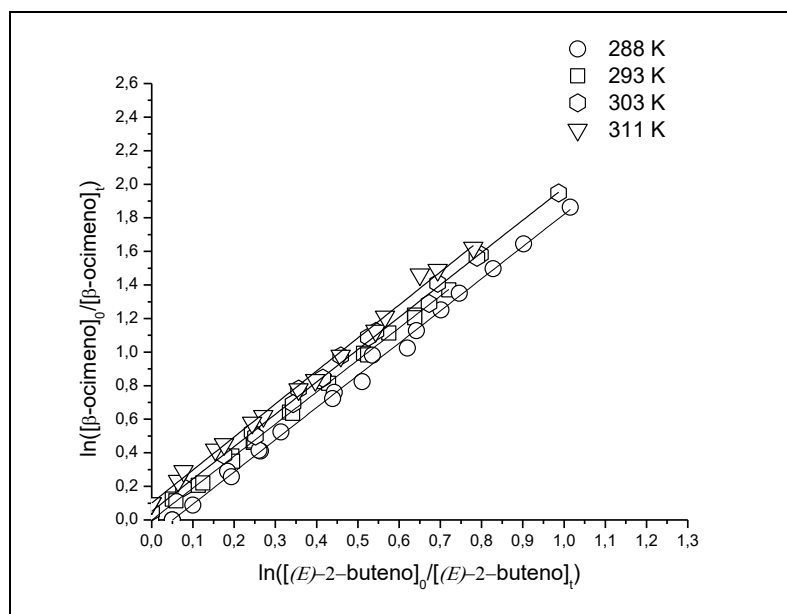
reacciones debido a los radicales OH debería conducir a una pronunciada discrepancia en los resultados entre los dos compuestos de referencia, y esta no fue observada. Por otra parte, la constante de velocidad de los radicales OH con  $\beta$ -ocimeno es 4 y 5 veces mayor que las constantes de velocidad para las reacciones de los radicales OH con (*E*)-2-buteno y  $\alpha$ -pineno, respectivamente. Por lo tanto, cualquier radical OH producido en el sistema de reacción afectará en primer lugar al decaimiento de  $\beta$ -ocimeno conduciendo a un valor constante de velocidad para la ozonólisis mayor que el informado previamente en literatura, donde los experimentos fueron llevados a cabo en presencia de capturadores de radicales OH (Atkinson y colab., 1990a; Kim y colab., 2011; Witter y colab., 2002). Dadas todas estas observaciones, se estima que la interferencia de los radicales OH en este sistema experimental ha sido despreciable.

La constante de velocidad para la ozonólisis de  $\beta$ -ocimeno ( $(3,7 \pm 0,9) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) obtenida en este trabajo a 298 K está en buen acuerdo con el valor obtenido por Kim y colab. (2011) a 296 K  $k=(3,85 \pm 0,30) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Estos autores llevaron a cabo los experimentos en una celda de  $160 \text{ cm}^3$  usando CG-EM como técnica de detección. Por otra parte, la constante de velocidad a 298K obtenida en este trabajo es un 33% menor que los valores a temperatura ambiente de  $(5,56 \pm 0,85) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $(5,5 \pm 0,8) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  obtenidos por Atkinson y colab. (1990a) y Witter y colab. (2002), respectivamente. Atkinson y colab. (1990a) realizaron los experimentos en una cámara de teflón a 296 K y 740 Torr utilizando CG-FID como sistema de análisis, mientras que, Witter y colab. (2002) llevaron a cabo los experimentos a 295 K y 100 mbar en un tubo de flujo con sistema de detección CG-FID. Sin embargo, considerando las dificultades experimentales y los errores asociados a las mediciones para obtener las constantes de velocidad de las reacciones de ozonólisis, esta diferencia entre los valores las constantes de velocidad aún puede considerarse como satisfactoria.

#### **6.1.2.2. Dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura en el intervalo 288–311 K**

La cinética de la reacción de moléculas de  $\text{O}_3$  con  $\beta$ -ocimeno fue estudiada a cinco temperaturas diferentes: 288, 293, 298, 303 y 311 K a  $(750 \pm 10)$  Torr utilizando (*E*)-2-buteno como compuesto de referencia. En la Figura 6.6 se presentan los gráficos cinéticos de dos experimentos realizados para cada temperatura (los gráficos de los

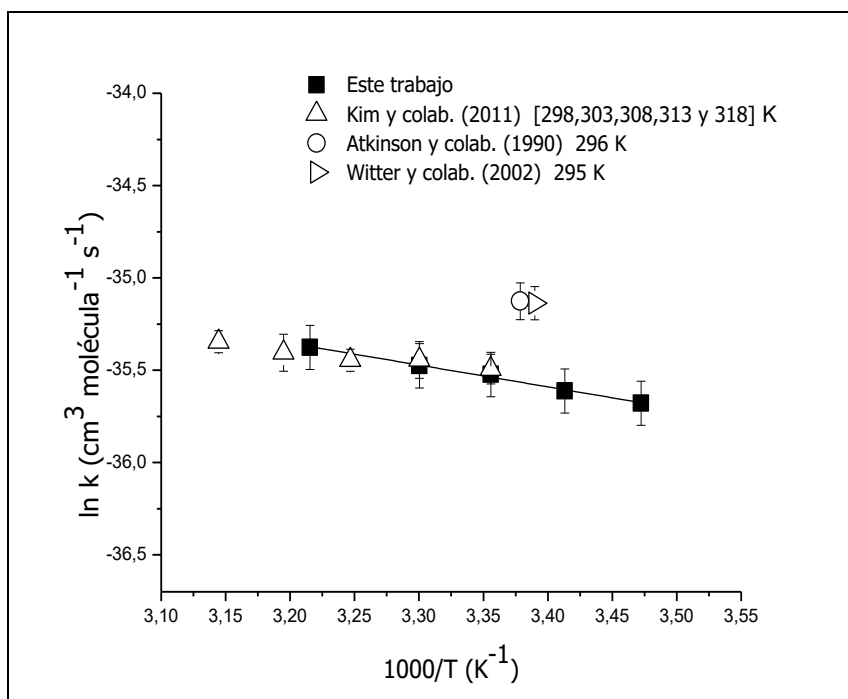
experimentos individuales a su temperatura correspondiente se indican en el anexo A2.2), del ajuste lineal de estos gráficos se obtuvieron las constantes de velocidad para la reacción estudiada, los datos por experimento y a su temperatura correspondiente se muestran en el anexo A2.2, (Tabla A2.2). Los valores promedio de estas constantes se presentan en la Tabla 6.5, las cuales fueron empleadas para realizar el gráfico de Arrhenius de la Figura 6.7, donde con fines comparativos, se muestran valores previos reportados en literatura para la misma reacción.



**Figura 6.6.** Gráfico cinético para la reacción de moléculas de  $O_3$  con  $\beta$ -ocimeno utilizando  $(E)$ -2-buteno como compuesto de referencia a 288, 293, 303 y 311 K y  $(750 \pm 10)$  Torr. (Para una visualización con mayor claridad, los gráficos a 288 K, 303 K y 311 K fueron desplazados -0,05, +0,05 y +0,1 unidades, respectivamente).

**Tabla 6.5.** Constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius para las reacciones de moléculas de  $O_3$  con  $\beta$ -ocimeno en el intervalo de temperatura (288–311) K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

| Temperatura<br>(K) | $k_{\beta\text{-ocimeno}} \times 10^{16}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | $-E_a/R$ (K)   | $A \times 10^{14}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|--------------------|---|----------------|--|
| 288                | $3,2 \pm 0,7$   | $-1181 \pm 51$ | $1,9 \pm 0,2$  |
| 293                | $3,4 \pm 0,7$   | ---            | ---  |
| 298                | $3,7 \pm 0,9$   | ---            | ---  |
| 303                | $3,9 \pm 0,8$   | ---            | ---  |
| 311                | $4 \pm 1$   | ---            | ---  |



**Figura 6.7:** Gráfico de Arrhenius obtenido para la reacción de moléculas de O<sub>3</sub> con β-ocimeno en el intervalo de temperatura (288–311) K y comparación con valores previos de la literatura para la misma reacción.

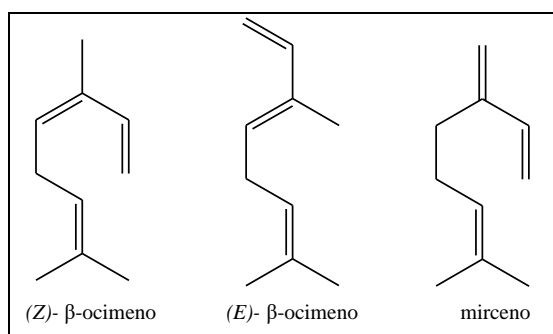
La expresión de Arrhenius obtenida de la regresión lineal del gráfico de la Figura 6.7 es la siguiente:

$$k_{(\text{O}_3 + \beta\text{-ocimeno})} = (1,9 \pm 0,2) \times 10^{-14} \exp^{[(-1181 \pm 51)/T]} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Ec. 6.3})$$

La reacción presenta una tendencia de Arrhenius positiva, es decir, la constante de velocidad aumenta con el incremento de la temperatura en el intervalo de 288–311 K en coincidencia con lo reportado por Kim y colab. (2011) para el intervalo de temperatura 298–318 K. El gráfico de Arrhenius obtenido por estos autores se indica en la Figura 6.7 y a modo de comparación con los resultados obtenidos en este trabajo también se muestran las constantes de velocidad determinadas por Atkinson y colab. (1990a) y por Witter y colab. (2002).

Los resultados obtenidos en esta tesis indican que la reacción de ozonólisis del β-ocimeno presenta en cierto grado una mayor dependencia con la temperatura que la determinada por Kim y colab. (2011). El valor de  $E_a/R$  para la ozonólisis de β-ocimeno en este trabajo es aproximadamente el doble del valor informado por Kim y colab. (2011), sin embargo, muestra cierta similitud con el valor reportado, por los mismos

autores, para la ozonólisis del monoterpeno mirceno, cuya estructura es muy parecida a la del  $\beta$ -ocimeno (véase Figura 6.8).



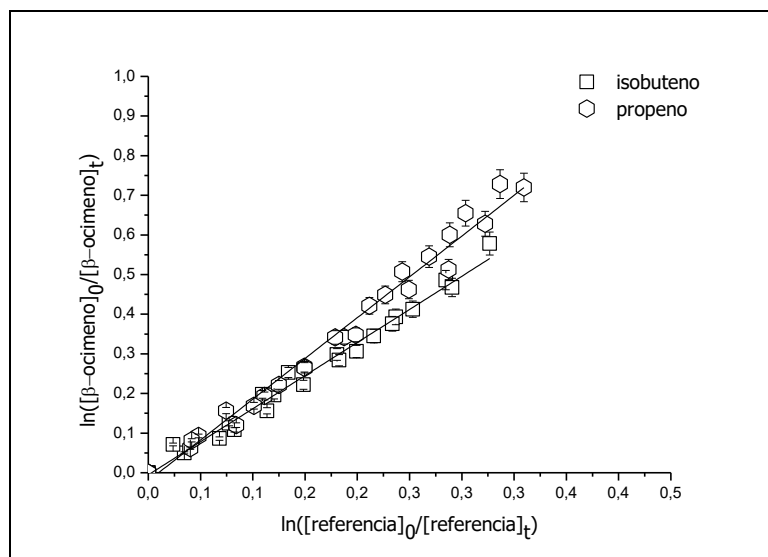
**Figura 6.8.** Estructuras de los isómeros (Z)-, (E)- del monoterpeno  $\beta$ -ocimeno y estructura del monoterpeno mirceno.

El valor de  $E_a/R$  de 1181 K informado en este trabajo para la ozonólisis de  $\beta$ -ocimeno es consistente con los valores informados en literatura para moléculas con cierta similitud estructural a la estudiada en esta tesis. Los valores de  $E_a/R$  informados en literatura para las reacciones de moléculas de  $O_3$  con alquenos que posean dobles enlaces conjugados generalmente se encuentran en el intervalo de 1000–2700 K. Valores de  $E_a/R$  de 2283, 1913, 1668 y 1158 K han sido informados para las reacciones de ozonólisis con 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-pentadieno (Atkinson, 1997; Atkinson y Arey, 2003).

### 6.1.3. Estudio cinético de la reacciones de átomos de Cl con $\beta$ -ocimeno

La constante de velocidad para la reacción de átomos de Cl con  $\beta$ -ocimeno fue medida utilizando isobuteno y propeno como referencias a  $(298 \pm 2)$  K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno. En la Figura 6.9 se presentan los datos cinéticos obtenidos con las dos referencias, donde se observa una buena correlación lineal. Estos datos provienen de tres experimentos con cada referencia (los gráficos por experimento se muestran en el anexo A3.1).

En la Tabla 6.6 se presentan las relaciones entre  $k_{\beta\text{-ocimeno}}/k_{\text{referencia}}$  obtenidas del ajuste lineal de los gráficos cinéticos junto con las constantes de velocidad para cada uno de los experimentos y el valor promedio de todos los resultados. Se recomienda el valor promedio como constante de velocidad de la reacción estudiada, ya que se observa buena reproducibilidad entre los resultados de todos los experimentos.



**Figura 6.9:** Gráfico cinético para la reacción de átomos de Cl con  $\beta$ -ocimeno utilizando isobuteno y propeno como referencias a  $(298 \pm 2)$  K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

**Tabla 6.6.** Relaciones de constantes de velocidad  $k_{\beta\text{-ocimeno}}/k_{\text{referencia}}$  y constantes de velocidad obtenidas para las reacciones de átomos de Cl con  $\beta$ -ocimeno a 298 K en  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

| Referencias     | $k_{\beta\text{-ocimeno}}/k_{\text{referencia}}$ | $k_{\beta\text{-ocimeno}} \times 10^{10}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|-----------------|--|---|
| Isobuteno       | $1,63 \pm 0,05$                                  | $5,5 \pm 0,9$   |
| Isobuteno       | $1,69 \pm 0,05$                                  | $5,7 \pm 0,9$   |
| Isobuteno       | $1,63 \pm 0,04$                                  | $5,5 \pm 0,9$   |
| Propeno         | $2,13 \pm 0,09$                                  | $5,6 \pm 0,7$   |
| Propeno         | $1,96 \pm 0,07$                                  | $5,2 \pm 0,6$   |
| Propeno         | $2,15 \pm 0,07$                                  | $5,7 \pm 0,6$   |
| <b>promedio</b> |  | <b><math>5,5 \pm 0,9</math></b>   |

#### 6.1.3.1. Relación de energía libre $k_{\text{OH}}$ vs $k_{\text{Cl}}$

A continuación se presenta la correlación entre el  $\log k_{\text{Cl}}$  y  $\log k_{\text{OH}}$  de reacciones de una serie de alquenos y terpenos acíclicos. En la Tabla 6.7 se presentan una lista de constantes de velocidad para reacciones de diferentes alquenos y terpenos con átomos de Cl y con radicales OH obtenidas de literatura, incluyendo la determinada en este trabajo. En la Figura 6.10 se muestra un gráfico de los valores del  $\log k_{\text{OH}}$  respecto a los valores del  $\log k_{\text{Cl}}$ . Como puede observarse, existe una correlación razonable entre estos valores. Del ajuste lineal de los datos ( $r^2 = 0,72$ ) se obtiene la siguiente expresión (constante de velocidad en unidades de  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ):

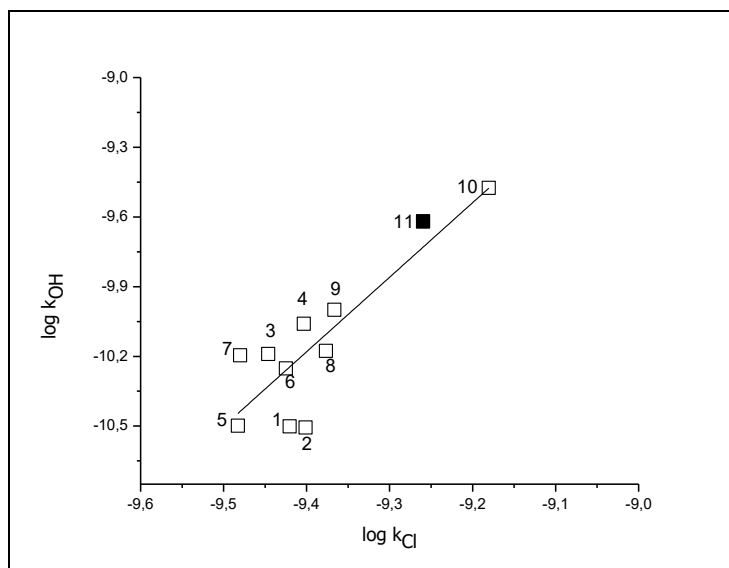
$$\log k_{\text{OH}} = (3,2 \pm 0,6) \log k_{\text{Cl}} + (20 \pm 6) \quad (\text{Ec. 6.4})$$

Esta correlación sustenta que el mecanismo de reacción de átomos de Cl con los alquenos y terpenos acíclicos es similar al de la reacción con radicales OH, es decir, que ambos mecanismos se inician con la adición de estos radicales al doble enlace del alqueno o terpeno formando un aducto, el cual en subsiguientes reacciones daría lugar a la formación de productos (Stutz y colab., 1998; Sharma y colab., 2010). La correlación obtenida puede emplearse para realizar una estimación razonable de la constante de velocidad para las reacciones de átomos de Cl o de radicales OH con compuestos insaturados, cuando éstas no hayan sido determinadas experimentalmente.

**Tabla 6.7.** Constantes de velocidad de las reacciones de átomos de Cl y de radicales OH con una serie de alquenos y terpenos acíclicos a 298 K.

| Nº | Compuestos  | $k_{\text{OH}} \times 10^{11}$<br>(cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $k_{\text{Cl}} \times 10^{10}$<br>(cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|----|---|---|---|
| 1  | CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>1-buteno  | 3,15 <sup>a</sup>   | 3,80 <sup>d</sup>   |
| 2  | CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>1-penteno   | 3,12 <sup>a</sup>   | 3,97 <sup>d</sup>   |
| 3  | CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>2-metil-1-buteno                                 | 6,46 <sup>a</sup>   | 3,58 <sup>d</sup>   |
| 4  | CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CCH <sub>3</sub><br>2-metil-2-buteno  | 8,72 <sup>a</sup>   | 3,95 <sup>d</sup>   |
| 5  | CH <sub>2</sub> =CHCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub><br>3-metil-1-buteno  | 3,17 <sup>a</sup>   | 3,29 <sup>d</sup>   |
| 6  | CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub><br>(Z)-2-buteno  | 5,60 <sup>a</sup>   | 3,76 <sup>d</sup>   |
| 7  | CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub><br>(E)-2-buteno  | 6,37 <sup>a</sup>   | 3,31 <sup>d</sup>   |
| 8  | CH <sub>2</sub> =CHCH=CHCH <sub>3</sub><br>1,3-butadieno  | 6,66 <sup>a</sup>   | 4,20 <sup>a</sup>   |
| 9  | CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub><br>isopreno  | 10 <sup>a</sup>   | 4,30 <sup>e</sup>   |
| 10 | CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(=CH <sub>2</sub> )CH=CH <sub>2</sub><br>mirceno | 33,5 <sup>b</sup>   | 6,60 <sup>f</sup>   |
| 11 | CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub><br>β-ocimeno             | 24 <sup>c</sup>   | 5,5 <sup>c</sup>  |

<sup>a</sup> Nist Chemical Kinetics Database, <sup>b</sup> Kim y colab. (2011), <sup>c</sup> (este trabajo), <sup>d</sup> Ezell y colab. (2002), <sup>e</sup> Orlando y colab. (2003), <sup>f</sup> Finlayson-Pitts y colab. (1999)



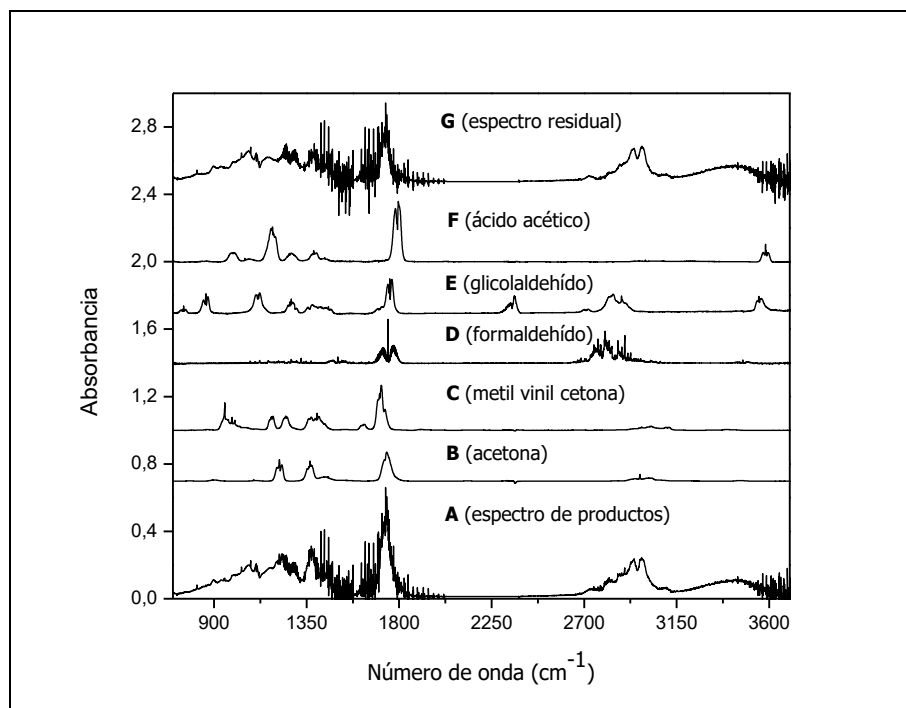
**Figura 6.10:** Gráfico de energía libre del  $\log k_{OH}$  respecto al  $\log k_{Cl}$  a temperatura ambiente para una serie de alquenos y terpenos acíclicos con doble enlace conjugado, el símbolo (■) representa al  $\beta$ -ocimeno (véase Tabla 6.2 para la interpretación de los números presentados en el gráfico).

#### 6.1.4. Identificación y cuantificación de los productos de la reacción de radicales OH con $\beta$ -ocimeno en presencia y ausencia de $NO_x$ a 298 K

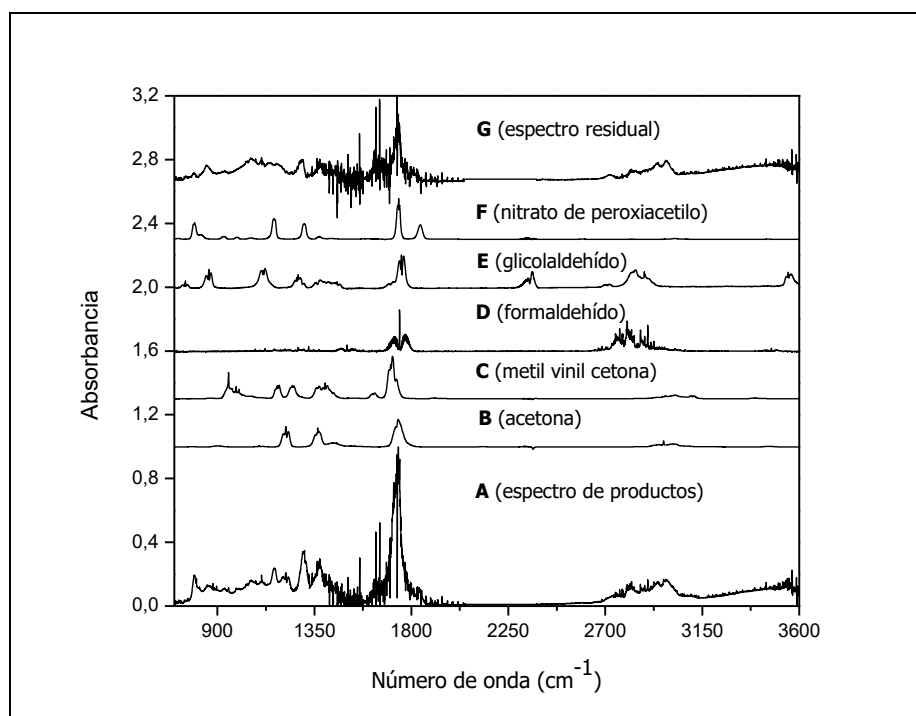
La identificación y cuantificación de los productos de la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno se han realizado a  $(298 \pm 2)$  K y  $(760 \pm 10)$  Torr en presencia y ausencia de  $NO_x$ . En la Figura 6.11 se presenta el espectro infrarrojo de la mezcla  $\beta$ -ocimeno/ $H_2O_2$ /aire después de iniciada la reacción y de la sustracción del  $\beta$ -ocimeno residual. En los paneles B, C, D, E y F se presentan los espectros de referencia (espectro de compuestos puros) de los productos identificados acetona (propanona), metil vinil cetona (3-buten-2-ona), formaldehído (metanal), glicolaldehído (2-hidroxietanal) y ácido acético (ácido etanoico), respectivamente. En el panel G se muestra el espectro residual de los productos de reacción obtenido después de la sustracción de los productos identificados al espectro del panel A.

Por otra parte, en la Figura 6.12 se muestra el espectro infrarrojo de la mezcla  $\beta$ -ocimeno/ $H_2O_2$ / $NO_x$ /aire después de iniciada la reacción y de la sustracción del  $\beta$ -ocimeno residual. Los espectros de referencia de los productos identificados acetona, metil vinil cetona, formaldehído, glicolaldehído y nitrato de peroxiacetilo se presentan en los paneles B, C, D, E y F, respectivamente. En el panel G se muestra el espectro residual de los productos de reacción obtenido después de sustraer los productos identificados al espectro del panel A.



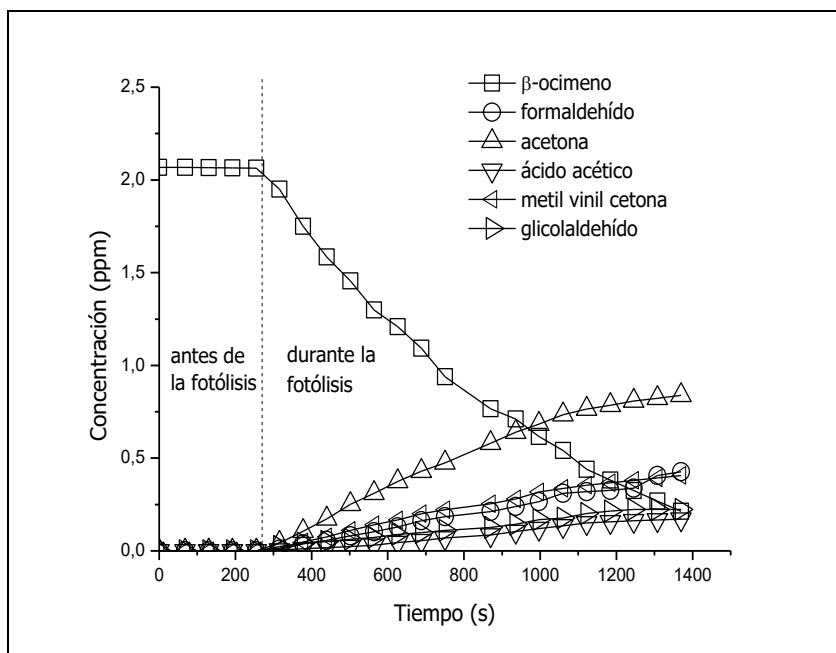


**Figura 6.11.** Panel A: espectro infrarrojo de la mezcla  $\beta$ -ocimeno/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /aire después de la fotólisis y de la sustracción de  $\beta$ -ocimeno residual. Paneles B, C, D, E y F: espectros de referencia de acetona, metil vinil cetona, formaldehído, glicolaldehído y ácido acético, respectivamente. Panel G: espectro residual obtenido después de la sustracción de los productos identificados al espectro del panel A.

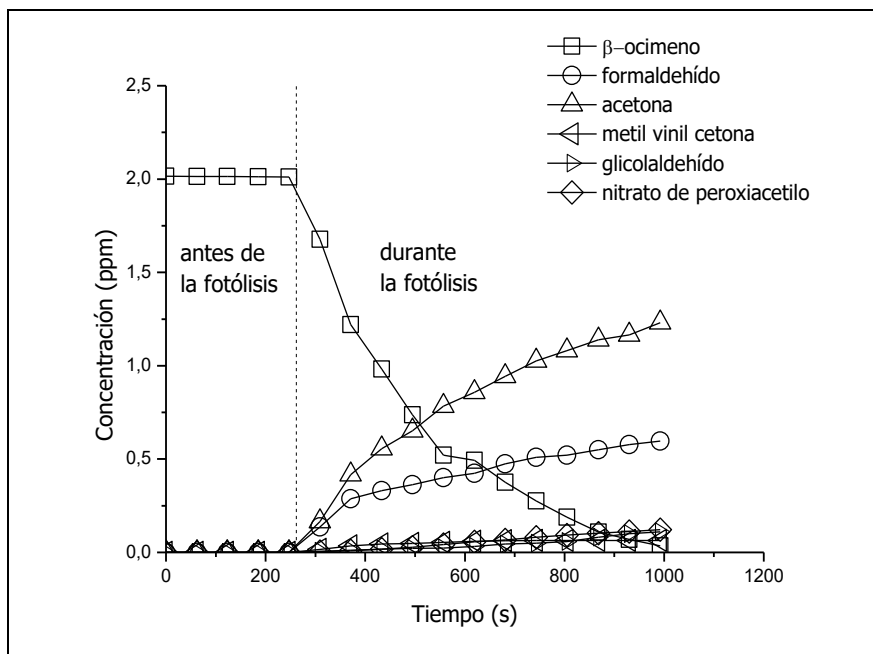


**Figura 6.12.** Panel A: espectro infrarrojo de la mezcla  $\beta$ -ocimeno/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}_x$ /aire después de la fotólisis y de la sustracción de  $\beta$ -ocimeno residual. Paneles B, C, D, E y F: espectros de referencia de acetona, metil vinil cetona, formaldehído, glicolaldehído y nitrato de peroxiacetilo, respectivamente. Panel G: espectro residual obtenido después de la sustracción de los productos identificados al espectro del panel A.

En las Figuras 6.13 y 6.14 se presentan los gráficos de perfil de concentración-tiempo del  $\beta$ -ocimeno y de los productos identificados, en ausencia y presencia de  $\text{NO}_x$ , respectivamente.

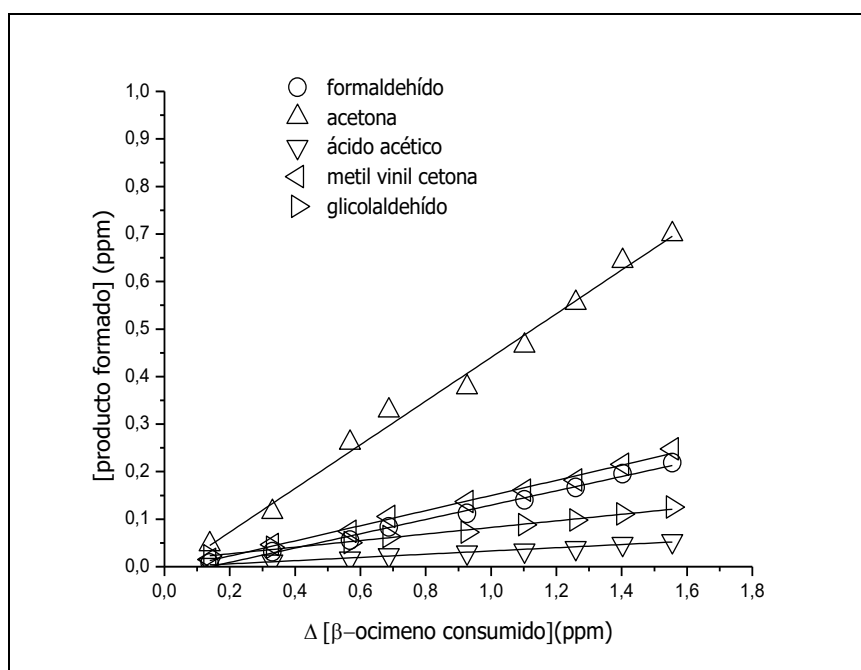


**Figura 6.13.** Perfil de concentración de  $\beta$ -ocimeno y de los productos identificados respecto al tiempo de reacción obtenidos de la mezcla de reacción  $\beta$ -ocimeno/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /aire (ausencia de  $\text{NO}_x$ ).

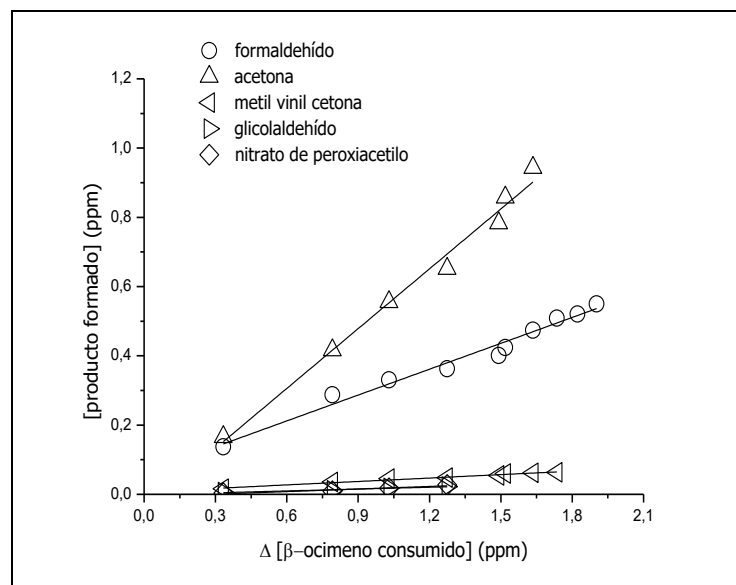


**Figura 6.14.** Perfil de concentración de  $\beta$ -ocimeno y de los productos identificados respecto al tiempo de reacción obtenidos de la mezcla de reacción  $\beta$ -ocimeno/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{NO}_x$ /aire (presencia de  $\text{NO}_x$ ).

Los gráficos de concentración de los productos en función de la cantidad de  $\beta$ -ocimeno consumido en ausencia y en presencia de  $\text{NO}_x$  se presentan en las Figuras 6.15 y 6.16, respectivamente. En estos gráficos se observan una linealidad razonable para todos los productos identificados, sin embargo, esta linealidad no excluye totalmente la posible contribución de reacciones secundarias a algunos de los productos identificados. Además, el formaldehído, metil vinil cetona y glicolaldehído pueden reaccionar con radicales OH generando una subestimación de los rendimientos obtenidos en la ozonólisis de  $\beta$ -ocimeno. Por consiguiente, se realizó una cuantificación de la posible contribución de los radicales OH al decaimiento de la concentración de estos productos, a partir de sus constantes de velocidad a 298 K (en  $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) con radicales OH ( $8,5 \times 10^{-12}$  formaldehído;  $2,0 \times 10^{-11}$  metil vinil cetona y  $8,0 \times 10^{-12}$  glicolaldehído) (base de datos IUPAC). El método empleado para calcular la contribución de radicales OH es el desarrollado por Tuazón y colab. (1986), descrito en la sección 5.2.6.2.2. Las variaciones en las concentraciones de estos productos fueron menores al 1% en todos los casos. Por lo tanto, esta contribución se considera despreciable y no se ha tenido en cuenta en los rendimientos de los productos presentados en este trabajo. Los rendimientos de los productos, provenientes de dos experimentos, junto con los valores promedio son presentados en la Tabla 6.8.



**Figura 6.15.** Gráfico de concentración de los productos de reacción en función de la concentración de  $\beta$ -ocimeno consumido obtenido de la mezcla de reacción  $\beta$ -ocimeno/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /aire en ausencia de  $\text{NO}_x$ .



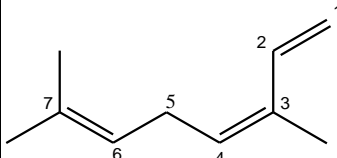
**Figura 6.16.** Gráfico de concentración de los productos de reacción en función de la concentración de  $\beta$ -ocimeno consumido obtenido de la mezcla de reacción  $\beta$ -ocimeno/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}_x$ /aire en presencia de  $\text{NO}_x$ .

**Tabla 6.8.** Rendimientos molares de los productos de oxidación identificados para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno en ausencia y presencia de  $\text{NO}_x$  a 298 K y  $(760 \pm 10)$  Torr de aire

| Productos                              | Rendimiento (%)<br>(en ausencia de $\text{NO}_x$ ) | Rendimiento (%)<br>(3 ppmV $\text{NO}_x$ ) |
|--|--|--|
| HC(O)H                                 | $15 \pm 1$   | $23 \pm 1$                                 |
| Formaldehído                           | $18 \pm 1$   | $24 \pm 2$                                 |
| <b>promedio</b>                        | <b><math>17 \pm 1</math></b>                       | <b><math>24 \pm 2</math></b>               |
| CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>    | $46 \pm 2$   | $59 \pm 3$                                 |
| Acetona                                | $45 \pm 2$   | $58 \pm 3$                                 |
| <b>promedio</b>                        | <b><math>46 \pm 2</math></b>                       | <b><math>58 \pm 3</math></b>               |
| CH <sub>3</sub> C(O)CH=CH <sub>2</sub> | $17 \pm 1$   | $4 \pm 1$                                  |
| Metil vinil cetona                     | $21 \pm 1$   | $3 \pm 1$                                  |
| <b>promedio</b>                        | <b><math>19 \pm 1</math></b>                       | <b><math>&lt; 5</math></b>                 |
| HOCH <sub>2</sub> C(O)H                | $7 \pm 1$  | $2 \pm 1$                                  |
| Glicolaldehído                         | $8 \pm 1$  | $2 \pm 1$                                  |
| <b>promedio</b>                        | <b><math>8 \pm 1</math></b>                        | <b><math>&lt; 5</math></b>                 |
| CH <sub>3</sub> C(O)OONO <sub>2</sub>  | ---  | $2 \pm 1$                                  |
| Nitrato de peroxiacetilo (PAN)         |  | $3 \pm 1$                                  |
| <b>promedio</b>                        |  | <b><math>&lt; 5</math></b>                 |
| CH <sub>3</sub> C(O)OH                 | $3 \pm 1$  | ---  |
| Ácido acético                          | $4 \pm 1$  |  |
| <b>promedio</b>                        | <b><math>&lt; 5</math></b>                         |  |

La muestra de  $\beta$ -ocimeno empleada en este trabajo fue una mezcla racémica de los isómeros (*Z*)- y (*E*)- (cuyas estructuras se presentaron previamente en la Figura 6.8). La estructura molecular del  $\beta$ -ocimeno posee fragmentos del tipo isobuteno  $[(CH_3)_2C=CH-]$  e isopreno  $[-CH=C(CH_3)-CH=CH_2]$ . La reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno se inicia con la adición del radical a los tres dobles enlaces de la estructura del  $\beta$ -ocimeno para formar radicales hidroxialcoxilos, los cuales en las condiciones experimentales empleadas, reaccionan rápidamente con  $O_2$  para formar los radicales orgánicos hidroperóxilos.

La relación estructura reactividad de Kwok y Atkinson (1995) predice que aproximadamente el 62% de la adición de los radicales OH ocurre al fragmento del tipo isopreno  $[-CH=C(CH_3)-CH=CH_2]$  y que aproximadamente el 38% se lleva a cabo en el fragmento del tipo isobuteno  $[(CH_3)_2C=CH-]$  y que la abstracción de átomos de hidrógeno de la estructura del  $\beta$ -ocimeno por parte de los radicales OH es despreciable. Por otra parte, la relación estructura actividad de Peeters y colab. (2007) para poli-alquenos no solo estima un porcentaje similar para la adición del radical OH a los dobles enlaces de los dos fragmentos de la estructura  $\beta$ -ocimeno, sino que también, estiman las contribuciones debido a la adición del radical OH a un sitio específico en el doble enlace. Estas contribuciones se presentan como un porcentaje del valor de la constante de velocidad de la reacción global, cuyos valores se muestran en la Figura 6.17.

|   | N° átomo de C | %  |
|---|---------------|----|
|  | 1             | 17 |
|   | 2             | 2  |
|   | 3             | 14 |
|   | 4             | 27 |
|   | 6             | 26 |
|   | 7             | 14 |

**Figura 6.17.** Estructura de  $\beta$ -ocimeno con los porcentajes de adición del radical OH a los carbonos del doble enlace según Peeters y colab. (2007).

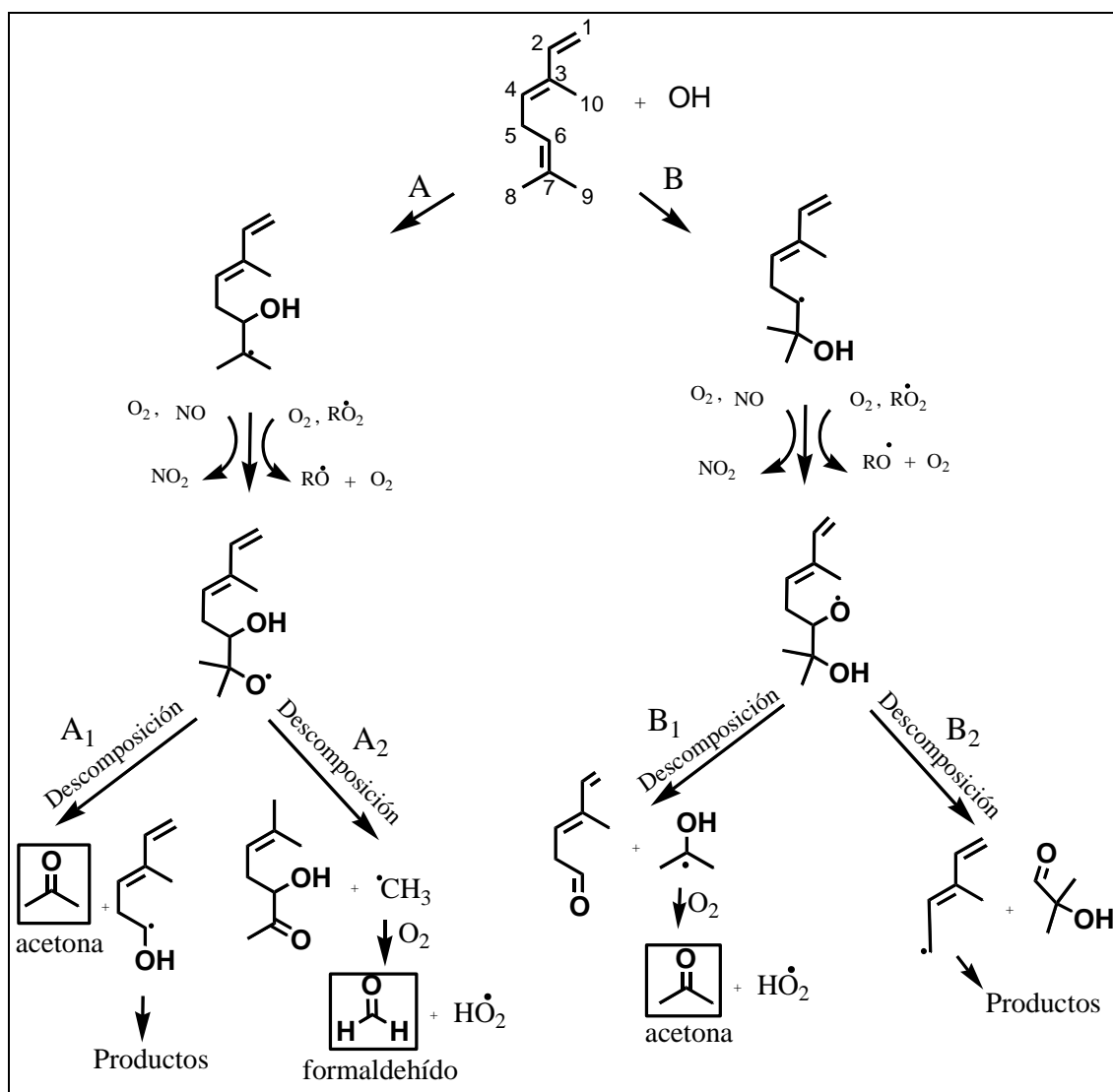
La adición del radical OH al fragmento de isobuteno  $[(CH_3)_2C=CH-]$  conducirá a la formación de los radicales orgánicos 1,2 hidroxiperoxilos. Debido a la resonancia entre los dobles enlaces en el fragmento isopreno  $[-CH=C(CH_3)-CH=CH_2]$  de la estructura del  $\beta$ -ocimeno, es posible la formación de seis diferentes radicales orgánicos hidroxiperoxilos, por ejemplo, cuatro radicales 1,2-hidroxiperoxilos y dos radicales 1,4-hidroxiperoxilos, los cuales pueden tener configuraciones (*E*) y (*Z*). En presencia de

NO<sub>x</sub>, para los niveles utilizados en los experimentos llevados a cabo en este trabajo, los radicales orgánicos hidroxiperoxilos se convertirán principalmente en radicales hidroxialcoxilos, aunque, la formación de compuestos orgánicos del tipo hidroxinitratos también es posible. En ausencia de NO<sub>x</sub>, los radicales orgánicos hidroxiperoxilos formados reaccionarán consigo mismos o con otros radicales peroxilos (HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub>) que conllevaría a la formación de radicales orgánicos hidroxialcoxilos. Además, son posibles las reacciones a través de los canales moleculares (Lightfoot y colab., 1992; Orlando y Tyndall, 2012). Por otra parte, las reacciones de los radicales orgánicos hidroxiperoxilos con los radicales HO<sub>2</sub> podrían potencialmente conducir a la formación de radicales orgánicos hidroxi-hidroperoxidos (Calvert y colab., 2000, 2015).

Además, los radicales hidroxialcoxilos pueden reaccionar con el oxígeno molecular o descomponerse a través de la escisión de los enlaces C–C. En el caso del β-ocimeno, la isomerización de los radicales hidroxialcoxilos puede llevarse a cabo principalmente a través de estados de transición de seis miembros, formándose de esta manera productos multifuncionales que todavía podrían contener fragmentos del tipo [ >C=C<] (Reissell y colab. 2002).

Los mecanismos de reacción propuestos para la adición del radical OH a los dobles enlaces de la estructura del β-ocimeno se presentan en las Figuras 6.18, 6.19 y 6.20. En este trabajo, los rendimientos obtenidos para la acetona en ausencia y presencia de NO<sub>x</sub> son (46 ± 2) % y (58 ± 3) %, respectivamente. La ruta principal para la formación de acetona es atribuida a la descomposición de los radicales  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{C}(\text{O}\cdot)(\text{CH}_3)\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ . Estos radicales son generados por la adición de los radicales OH al doble enlace de los carbonos C6 y C7 (véase Figura 6.18, vías A1 y B1). Los rendimientos de la acetona son 8% (en ausencia de NO<sub>x</sub>) y 20% (en presencia de NO<sub>x</sub>) más altos que la fracción estimada para la adición del radical OH al fragmento [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH–] de la estructura del β-ocimeno, el cual es de aproximadamente un 38 % del total de la reacción. Tuazón y colab. (1998) han observado altos rendimientos de acetona en los estudios de las reacciones de radicales OH con 2-metil-propeno, 2-metil-2-buteno y 2,3-dimetil-2-buteno para experimentos llevados a cabo en presencia de NO<sub>x</sub>. Cada uno de estos alquenos contienen una entidad [ >C=CH–], además, estos autores estimaron que la descomposición del radical

hidroxialcoxilo para formar acetona domina en aproximadamente 90% sobre la reacción de estos radicales con  $O_2$ .



**Figura 6.18.** Mecanismo simplificado propuesto para la reacción de radicales  $OH$  con  $\beta$ -ocimeno vía adición del radical  $OH$  al doble enlace de los C6 y C7 (en recuadro los productos de reacción identificados).

Los altos rendimientos de acetona observados en este trabajo para la reacción de radicales  $OH$  con  $\beta$ -ocimeno confirman que el principal destino de los radicales hidroxialcoxilos formados, debido a la adición de los radicales  $OH$  al doble enlace entre los C6 y C7, será la descomposición para formar acetona, y que vías alternativas como la reacción de estos radicales con  $O_2$  o la isomerización de los mismos son vías de reacción de menor importancia. Sin embargo, también es posible la formación

secundaria de acetona en esta reacción, ya que los productos que contengan la entidad  $[>\text{C}=\text{CH}-]$  pueden reaccionar con radicales OH formando nuevamente acetona.

Una inspección detallada en la Figura 6.16 (últimos dos puntos de la recta) sugieren cierta curvatura, lo que puede indicar una formación secundaria de acetona, esto podría explicar su alto rendimiento en presencia de  $\text{NO}_x$  comparado con el rendimiento obtenido en ausencia de  $\text{NO}_x$ , el cual está en mejor acuerdo con la fracción calculada debido a la adición de los radicales OH a la entidad  $[>\text{C}=\text{CH}-]$  de la estructura de  $\beta$ -ocimeno. Al realizar una comparación del decaimiento de la concentración de  $\beta$ -ocimeno en las Figuras 6.13 y 6.14 se observa que este decaimiento es mayor en presencia de  $\text{NO}_x$ , debido a los mayores niveles de los radicales generados en la química de los  $\text{NO}_x$  causando el decaimiento más pronunciado de la concentración del  $\beta$ -ocimeno y consecuentemente, mayor producción secundaria de acetona.

Reissell y colab. (1999, 2002) han determinado el rendimiento de la acetona para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno en presencia de  $\text{NO}_x$  a temperatura ambiente y 740 Torr de aire en una cámara de teflón usando GG-FID y CG-MS para el análisis. Estos autores informan que el rendimiento molar de acetona fue de 18–20%. El rendimiento de la acetona obtenido en este trabajo en presencia de  $\text{NO}_x$  es un factor tres veces mayor que el informado por Reissell y colab. (1999, 2002). Curiosamente, estos autores reportaron un rendimiento de formación de acetona de 45% para la reacción de los radicales OH con mirceno, un monoterpene de estructura similar al  $\beta$ -ocimeno. Reissell y colab. (1999, 2002) ofrecen varias explicaciones para el bajo rendimiento de formación de la acetona en la reacción de OH +  $\beta$ -ocimeno comparado con el rendimiento obtenido en la reacción OH + mirceno. En este trabajo de tesis, se ha realizado una extensiva calibración de la concentración de  $\beta$ -ocimeno y revisado cuidadosamente las sustracciones de los espectros infrarrojos para confirmar el rendimiento informado. Por lo tanto, es posible que el bajo rendimiento obtenido por estos autores tenga otra causa que se desconoce.

Reissell y colab. (1999) han informado que el  $\beta$ -ocimeno reacciona en la oscuridad con  $\text{NO}_2$ , sin embargo, al inspeccionar el periodo de oscuridad en los experimentos realizados en este trabajo para la reacción en estudio en presencia de  $\text{NO}_x$  (ver Figura 6.14) indica que bajo las condiciones experimentales empleadas, el decaimiento de  $\beta$ -ocimeno fue despreciable. A partir de los resultados de Reissell y colab. (1999), cualquier interferencia significativa en nuestro sistema experimental

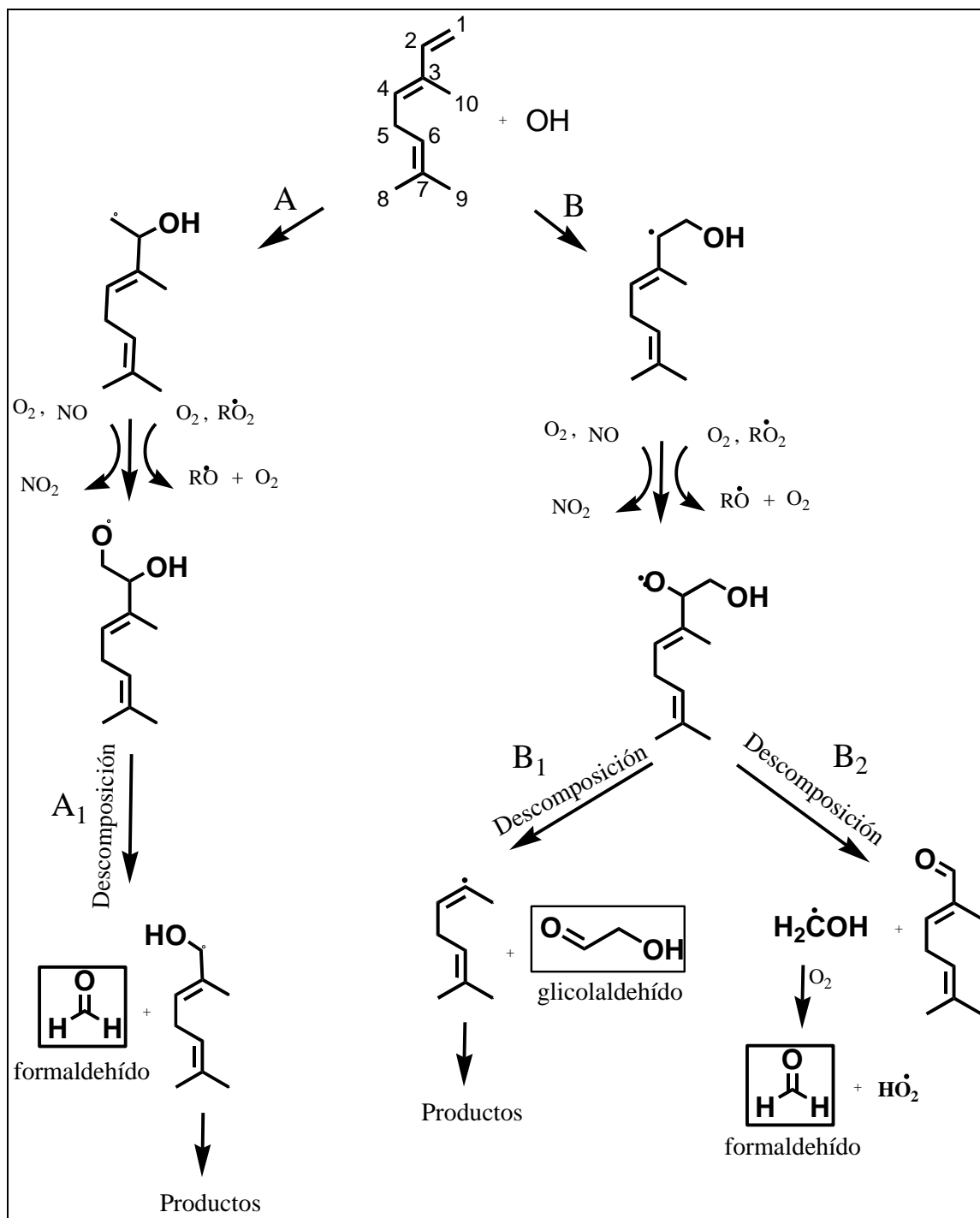


debido a la reacción de NO<sub>2</sub> con β-ocimeno causaría una disminución en el rendimiento de la acetona en comparación con el rendimiento del mismo producto en condiciones de ausencia de NO<sub>x</sub>, en vez del incremento que se ha observado en presencia de NO<sub>x</sub> según el resultado obtenido en este trabajo.

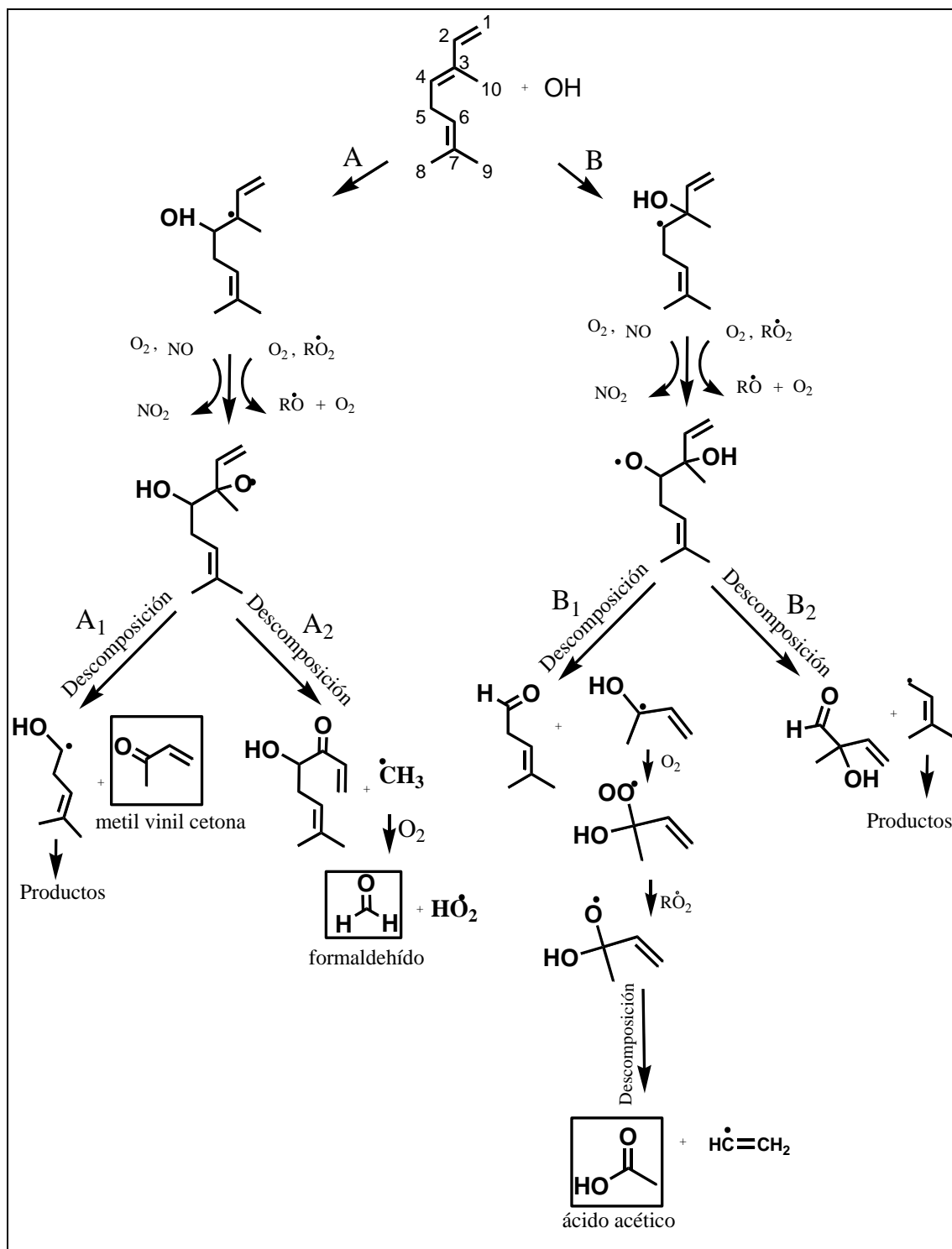
Por otra parte, el formaldehído ha sido identificado y cuantificado con un rendimiento de (24 ± 2)% en presencia de NO<sub>x</sub> y (17 ± 1)%. Según el mecanismo presentado en las Figuras 6.18, 6.19 y 6.20, el formaldehído podría generarse por descomposición de los siguientes radicales CH<sub>2</sub>=CHC(CH<sub>3</sub>)=CHCH<sub>2</sub>CH(OH)C(O·)(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>, ·OCH<sub>2</sub>CH(OH)C(CH<sub>3</sub>)=CHCH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>=CHC(O·)(CH<sub>3</sub>)CH(OH)CH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>, formados debido a la adición de los radicales OH a los carbonos C6, C2 y C4, respectivamente (vías A2 de la Figura 6.18, A1 de la Figura 6.19 y A2 de la Figura 6.20) y a partir del radical H<sub>2</sub>CO·H por reacción con O<sub>2</sub> (vía B2, Figura 6.19).

En literatura no se ha informado el rendimiento de formaldehído como producto para la reacción de radicales OH con β-ocimeno. Sin embargo, la formación de formaldehído ha sido cuantificada para la reacción de OH con mirceno, con un rendimiento del (30 ± 6) % (Orlando y colab. 2000). Estos autores llevaron a cabo sus estudios en presencia de NO<sub>x</sub> en una cámara de simulación atmosférica de acero con paso múltiple usando espectroscopía FTIR para el análisis. Teniendo en cuenta la similitud estructural entre el β-ocimeno y mirceno, y consecuentemente, la similitud en la degradación de los mismos con los radicales OH, el rendimiento del formaldehído obtenido en este trabajo en presencia de NO<sub>x</sub> está en buen acuerdo con el valor obtenido por Orlando y colab. (2000).

Por otra parte, el producto glicolaldehído se ha obtenido con un rendimiento de (8 ± 1) % en ausencia de NO<sub>x</sub> y menor al 5% en presencia de NO<sub>x</sub>. Se propone que este producto se forma por la descomposición del radical HOCH<sub>2</sub>CH(O·)C(CH<sub>3</sub>)=CHCH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>, el cual se forma debido a la adición del radical OH al C1 (vía B1 de la Figura 6.19).



**Figura 6.19.** Mecanismo simplificado propuesto para la reacción de los radicales OH con  $\beta$ -ocimeno vía adición del radical OH al doble enlace de los C1 y C2 (en recuadro los productos de reacción identificados).



**Figura 6.20.** Mecanismo simplificado propuesto para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno vía adición del radical OH al doble enlace de los C3 y C4 (en recuadro los productos de reacción identificados).

El siguiente producto de reacción cuantificado, la metil vinil cetona ha sido observada con un rendimiento de  $(19 \pm 1) \%$  en ausencia de  $NO_x$  y menor al 5% en presencia de  $NO_x$ . En el mecanismo de reacción (Figura 6.20) se propone que este

producto se forma por la descomposición del radical  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O}\cdot)(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$  por la adición de los radicales OH al carbono C4 (vía A1, Figura 6.20). Por otra parte, la formación de ácido acético fue observada en ausencia de  $\text{NO}_x$  con un rendimiento menor al 5% y se propone que se forma a través de la descomposición de los radicales  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}\cdot)(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$ . Este radical es generado por la descomposición del radical hidroxialcoxilo formado a través de la vía B1 de la Figura 6.20. El ácido acético no fue observado en el experimento llevado a cabo en presencia de  $\text{NO}_x$ . El nitrato de peroxiacetilo (PAN) fue identificado con un rendimiento menor al 5%. En los mecanismos propuestos no se muestran las vías de formación de este producto, ya que en principio es poco probable la formación directa en fase gaseosa a través de los radicales indicados en los mismos, es posible que su formación se deba a reacciones heterogéneas.

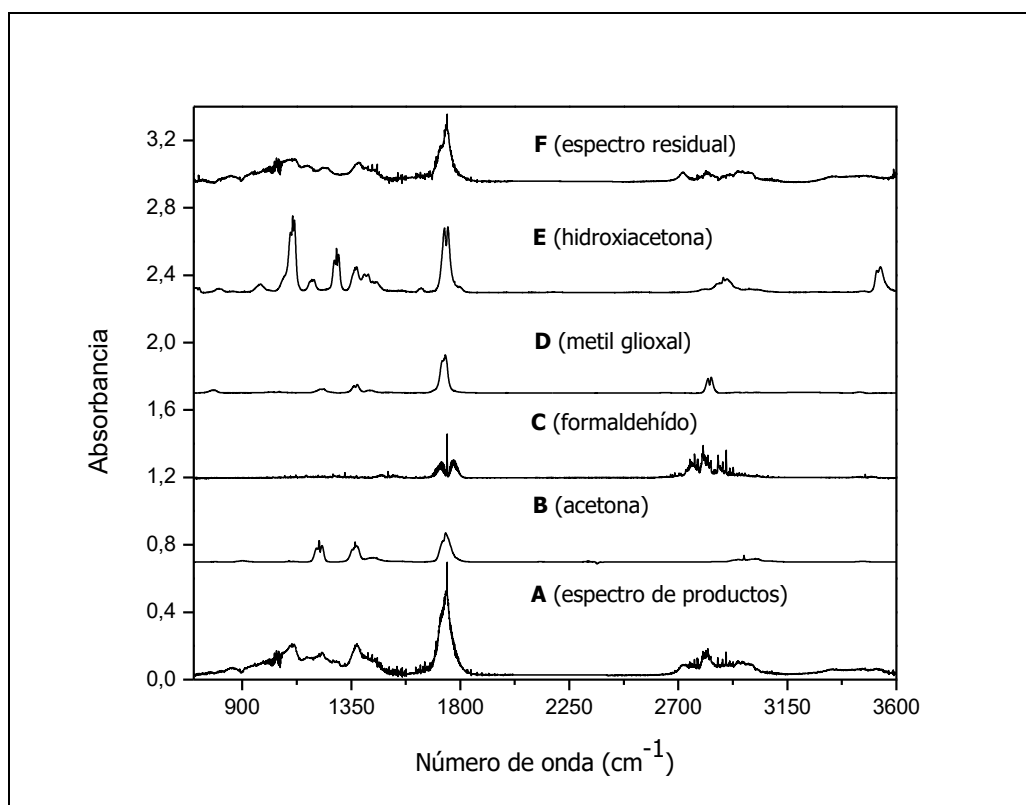
En resumen, los resultados obtenidos en este trabajo indican que la acetona es el principal producto debido a la degradación de  $\beta$ -ocimeno iniciada por los radicales OH tanto en presencia como en ausencia de  $\text{NO}_x$ . Por lo tanto, la adición de los radicales OH al doble enlace C6 y C7, seguido de la descomposición de los radicales intermediarios hidroxialcoxilos (vías A1 y B1 de la Figura 6.18) serían las principales vías de degradación para las reacciones estudiadas tanto en presencia como en ausencia de  $\text{NO}_x$ . La formación de la metil vinil cetona está más favorecida en ausencia de  $\text{NO}_x$ . Esto es contrario a lo esperado, dado que la generación del radical hidroxialcoxilo, que conduce a la producción de esta cetona (vía A en la Figura 6.20), se formaría con mayor eficiencia en presencia de  $\text{NO}_x$ . El radical hidroxialcoxilo generado en presencia de  $\text{NO}_x$  estaría químicamente activado y esto podría ser la causa de que este radical reaccione a través de otras vías como la descomposición o isomerización formando otros compuestos oxigenados diferentes a la metil vinil cetona. También, la formación del glicolaldehído está ligeramente favorecida en condiciones de ausencia de  $\text{NO}_x$  sobre las condiciones en presencia de  $\text{NO}_x$ , sin embargo, la diferencia no es significativa.

Por otra parte, los compuestos 4-metil-3,5-hexadienal, metil vinil cetona, acetona, formaldehído, metil glioxal y malonaldehído (propanodial) han sido identificados como productos de oxidación durante la irradiación solar de mezclas de  $\beta$ -ocimeno/ $\text{NO}_x$  (sistema que involucraría a los radicales OH y moléculas de  $\text{O}_3$  en la oxidación del  $\beta$ -ocimeno) (Calogirou, 1997; Calogirou y colab. 1999).

Desafortunadamente, estos autores no han informado los rendimientos de estos productos.

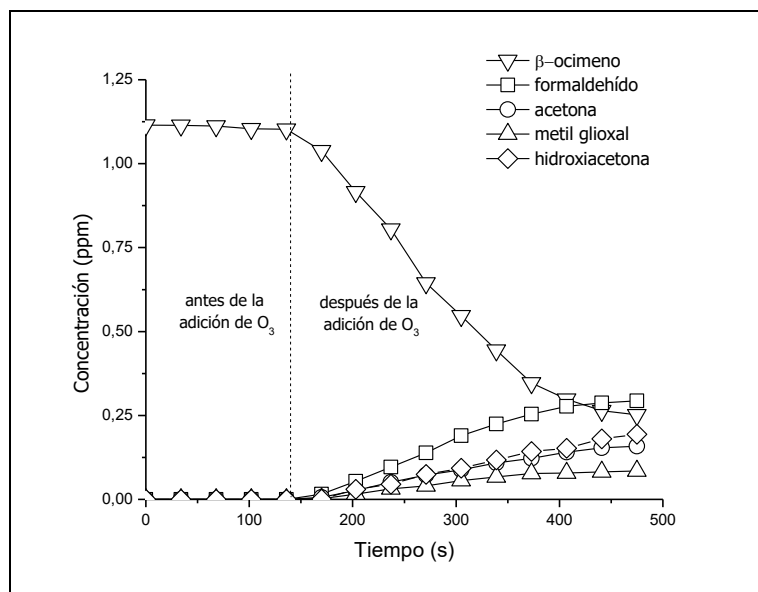
#### 6.1.5. Identificación y cuantificación de los productos de la reacción de moléculas de $O_3$ con $\beta$ -ocimeno a 298 K

La identificación y cuantificación de los productos para la reacción de moléculas de  $O_3$  con  $\beta$ -ocimeno se realizó a  $(298 \pm 2)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de presión. En la Figura 6.21, en el panel A, se presenta el espectro infrarrojo de la mezcla de reacción  $\beta$ -ocimeno/ $O_3$ /aire después de la sustracción del  $\beta$ -ocimeno residual. En los paneles B, C, D y E se muestran los espectros infrarrojos de referencia de los productos identificados acetona, formaldehído, metil glioxal (2-oxopropanal) y hidroxiacetona (hidroxipropanona). En el panel F se muestra el espectro residual obtenido después de la sustracción de los productos identificados al espectro infrarrojo del panel A.

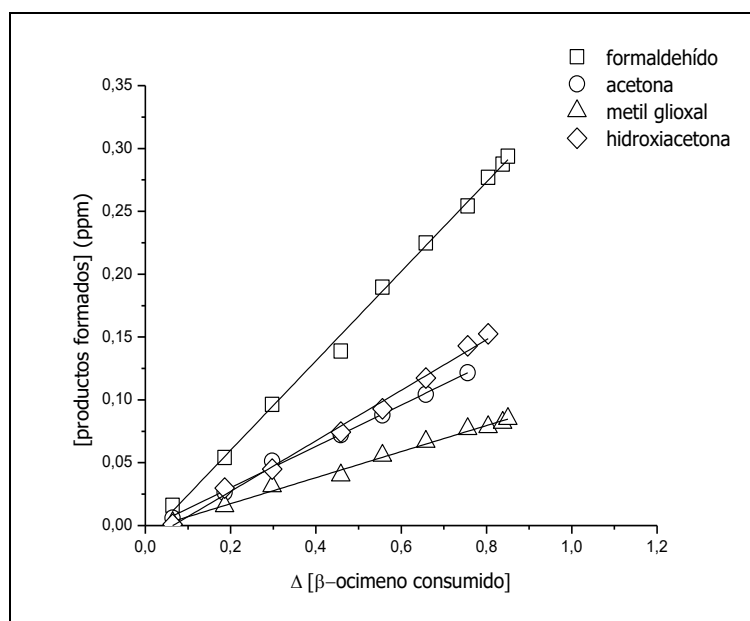


**Figura 6.21.** En el panel A se muestra el espectro de productos obtenido de la mezcla de reacción  $\beta$ -ocimeno/ $O_3$ /aire. En los paneles B, C y D se presentan los espectros infrarrojos de referencia de acetona, formaldehído y metil glioxal, respectivamente. En el panel E se muestra el espectro residual obtenido después de la sustracción de los productos identificados al espectro del panel A.

Los perfiles concentración-tiempo de  $\beta$ -ocimeno y de los productos identificados son presentados en la Figura 6.22. Los gráficos de las concentraciones de acetona, formaldehído, metil glioxal e hidroxiacetona en función de la cantidad de  $\beta$ -ocimeno consumido se muestran en la Figura 6.23, los cuales presentan linealidad razonable. Los rendimientos de los productos para cada experimento y el promedio de los mismos se indican en la Tabla 6.9.



**Figura 6.22.** Perfil de concentración en función del tiempo para  $\beta$ -ocimeno y los productos de reacción formaldehído, acetona, metil glioxal e hidroxiacetona obtenidos de la reacción de ozonólisis del  $\beta$ -ocimeno.



**Figura 6.23:** Gráfico de la concentración de los productos de reacción formaldehído, acetona, metil glioxal e hidroxiacetona en función del  $\beta$ -ocimeno consumido obtenidos de la ozonólisis de  $\beta$ -ocimeno.

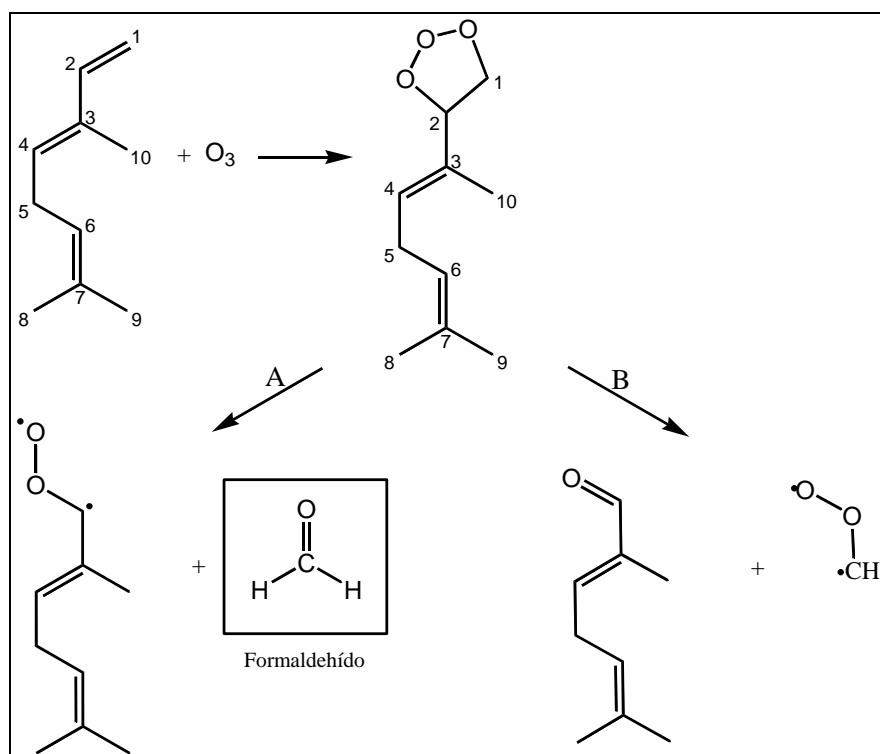
**Tabla 6.9.** Rendimientos molares de los productos identificados en la reacción de ozonólisis de  $\beta$ -ocimeno a 298 K y  $(750 \pm 10)$  Torr de aire sin captador de radicales OH.

| Productos                             | Rendimientos (%)                |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| HC(O)H                                | $36 \pm 1$                      |
| Formaldehído                          | $35 \pm 2$                      |
| <b>promedio</b>                       | <b><math>36 \pm 2</math></b>    |
| CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>   | $16 \pm 1$                      |
| Acetona                               | $14 \pm 1$                      |
| <b>promedio</b>                       | <b><math>15 \pm 1</math></b>    |
| CH <sub>3</sub> C(O)C(O)H             | $10 \pm 0,4$                    |
| Metil glioxal                         | $9 \pm 0,3$                     |
| <b>promedio</b>                       | <b><math>9,5 \pm 0,4</math></b> |
| HOCH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> | $20 \pm 1$                      |
| Hidroxiketona                         | $18 \pm 1$                      |
| <b>promedio</b>                       | <b><math>19 \pm 1</math></b>    |

La relación estructura-reactividad utilizada para predecir las constantes de velocidad de la reacción de O<sub>3</sub> con monoalquenos y dienos (King y colab., 1999; McGillen y colab., 2008) predice que la adición del O<sub>3</sub> a la entidad [ $>C=CH-$ ] es de aproximadamente el 58% y que el restante 42% de la adición se lleva a cabo en la entidad con doble enlace conjugado.

La ozonólisis de los alquenos procede a través de una compleja serie de reacciones y de intermediarios. La reacción se inicia con la adición de la molécula de O<sub>3</sub> al doble enlace del compuesto insaturado para formar un intermediario que es un anillo de cinco miembros conocido como ozónido primario. La formación del ozónido es altamente exotérmica y este exceso de energía produce su descomposición. Esta descomposición lleva a la formación de un compuesto carbonílico (aldehído/cetona) y un óxido carbonilo químicamente activado, el cual es conocido con birradicales o intermediarios de Criegee. Seguidamente, los birradicales pueden descomponerse, isomerizarse o estabilizarse por colisión con un tercer cuerpo (Horie y Moortgat, 1998). Es bien conocido que las reacciones de ozonólisis forman radicales OH a través de la isomerización de los birradicales de Criegee mediante la vía conocida como canal hidroperóxido (Atkinson, 1997; Calvert y colab., 2000, 2015). En las Figuras 6.24, 6.25 y 6.26 se muestran los mecanismos simplificados propuestos para la adición de O<sub>3</sub> a los

dobles enlaces C1=C2, C6=C7 y C3=C4 en la estructura del  $\beta$ -ocimeno, respectivamente.

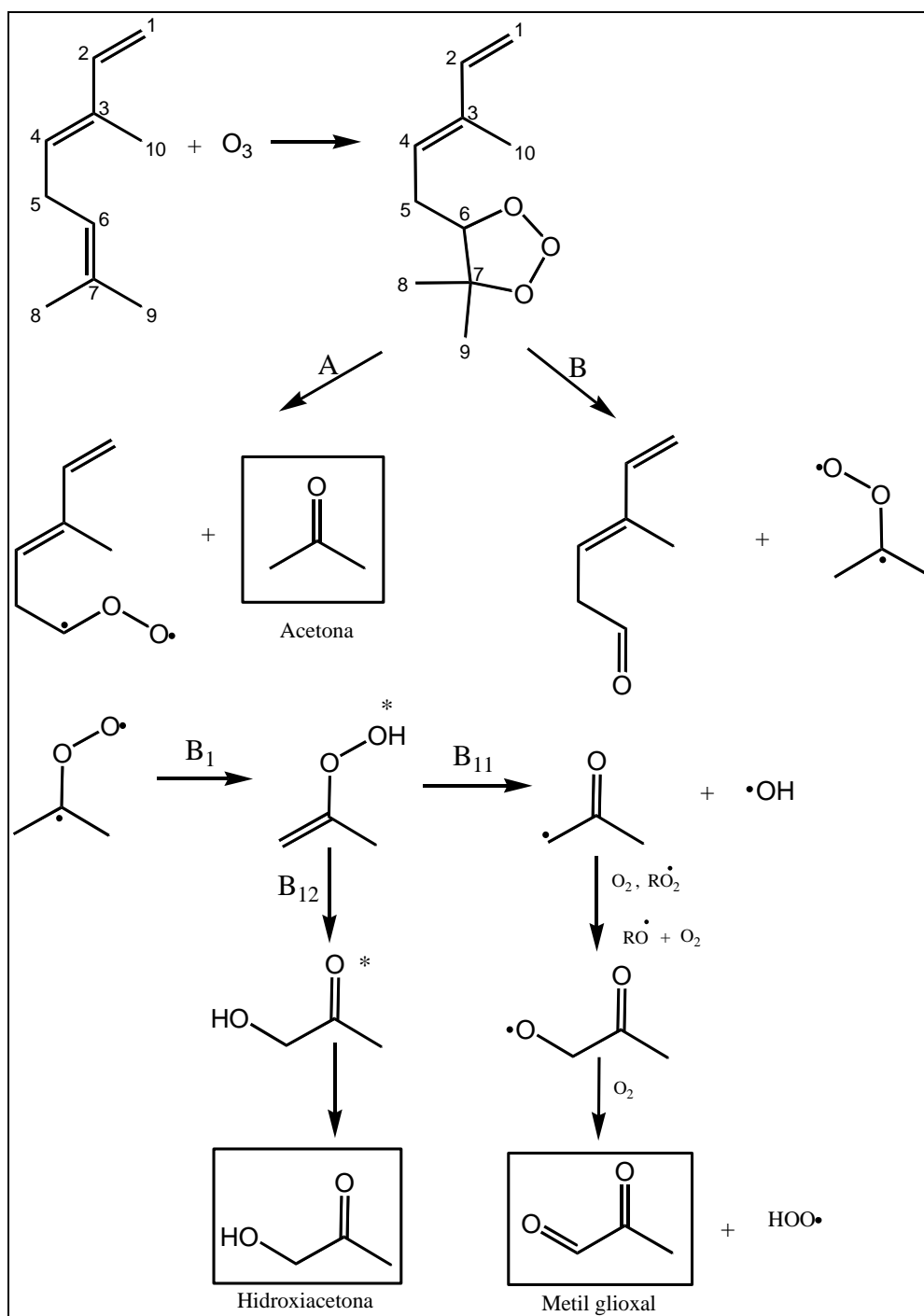


**Figura 6.24.** Mecanismo simplificado para la reacción de  $\beta$ -ocimeno con moléculas de  $O_3$  vía adición de  $O_3$  al doble enlace C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> (en recuadro los productos de reacción identificados).

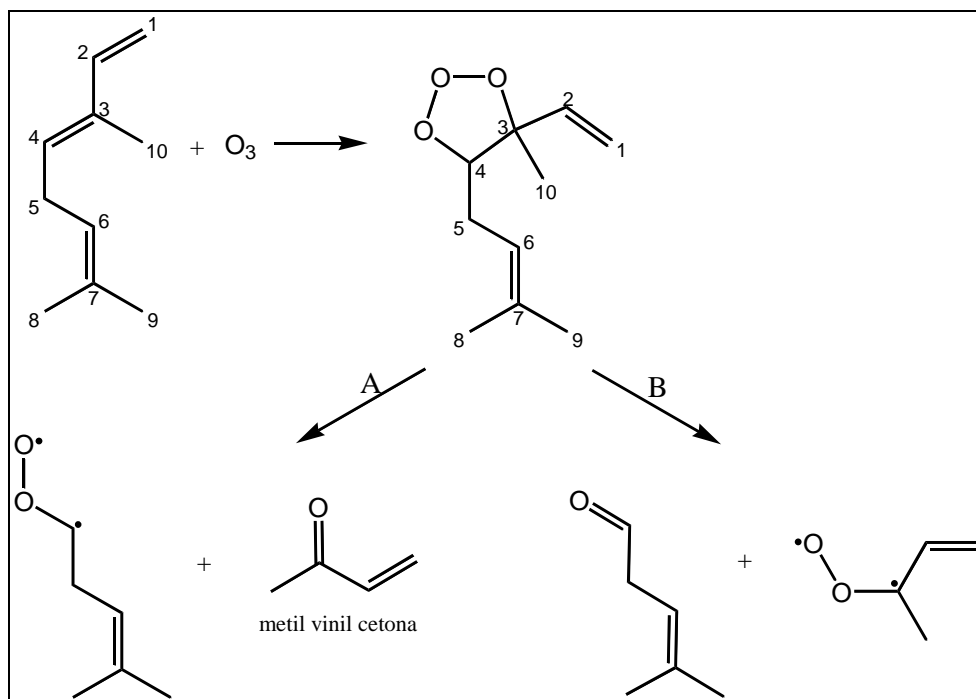
La adición del  $O_3$  al doble enlace C1=C2 genera un ozónido primario que puede descomponerse a través de las vías, A y B como se muestra en el mecanismo propuesto en la Figura 6.24. La descomposición del ozónido primario a través de la vía A forma formaldehído y el birradical de Criegee  $CH_3C(CH_3)=CHCH_2CH=C(CH_3)C\cdot H(OO\cdot)$ , mientras que la descomposición a través de la vía B puede formar el aldehído  $CH_3C(CH_3)=CHCH_2CH=C(CH_3)C(O)H$  y el correspondiente birradical de Criegee  $\cdot CH_2OO\cdot$ . Un rendimiento de  $(36 \pm 2) \%$  fue obtenido para el formaldehído, mientras que, el aldehído de cadena larga no fue identificado debido a la falta de un espectro infrarrojo del compuesto. En literatura no se ha informado hasta el momento la cuantificación del formaldehído como producto de reacción del  $\beta$ -ocimeno con  $O_3$ . Sin embargo, se ha determinado previamente el rendimiento del formaldehído debido a la reacción de  $O_3$  con mirceno (monoterpeno con estructura similar al  $\beta$ -ocimeno), siendo este rendimiento de 26% (Ruppert y colab., 1999). La adición del  $O_3$  al doble enlace C1=C2 en  $\beta$ -ocimeno no es la única fuente posible de formación de formaldehído.



Como se mencionará más adelante, las vías de reacción después de la adición del  $O_3$  al doble enlace  $C6=C7$  también podría conducir a la generación de formaldehído.



**Figura 6.25.** Mecanismo simplificado para la reacción de  $\beta$ -ocimeno con moléculas de  $O_3$  vía adición de  $O_3$  al doble enlace  $C6$  y  $C7$  (en recuadro los productos de reacción identificados).

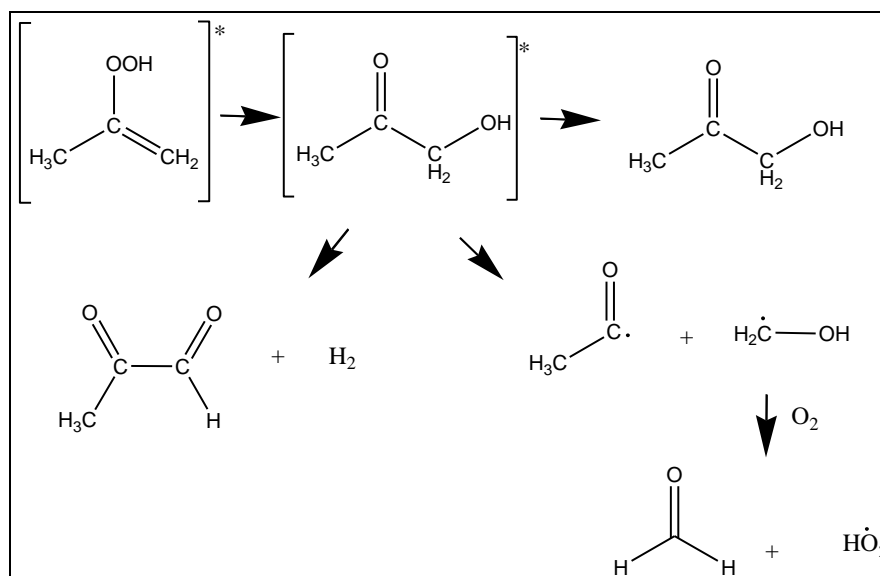


**Figura 6.26.** Mecanismo simplificado para la reacción de β-ocimeno con moléculas de O<sub>3</sub> vía adición de O<sub>3</sub> al doble enlace C4 y C3.

Por otra parte, la adición del O<sub>3</sub> al doble enlace C6=C7 en la estructura del β-ocimeno forma otro ozonido primario, cuya descomposición puede ocurrir a través de los vías A y B como se muestra en la Figura 6.25. La descomposición a través de la vía A forma acetona y el birradical CH<sub>2</sub>=CHC(CH<sub>3</sub>)=CHCH<sub>2</sub>C·H(OO·). La formación de acetona obtenida en este trabajo para la reacción en estudio fue de (15 ± 1) %. En la literatura, Reissell y colab. (1999, 2002) han informado el rendimiento de acetona para la misma reacción de (21 ± 4)% y (24 ± 4)% a 298 K y 740 Torr. Considerando las dificultades experimentales involucradas en los experimentos de ozonólisis, el acuerdo obtenido entre el rendimiento de acetona determinado en este trabajo y los rendimientos informados por Reissell y colab. (1999, 2002) puede considerarse como razonable.

La descomposición del ozonido a través de la vía B puede formar el aldehído CH<sub>2</sub>=CHC(CH<sub>3</sub>)=CHCH<sub>2</sub>C(O)H y el birradical químicamente activado [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C·(OO·)]\*. Las características de fragmentación este birradical ha sido estudiado utilizando diferentes reacciones de alquenos + O<sub>3</sub> para generar el birradical, los cuales están resumidos en Calvert y colab. (2000, 2015). Los principales productos observados en estos estudios fueron CO, CO<sub>2</sub>, formaldehído, acetona, metil glyoxal e hidroxiacetona (Niki y colab., 1987; Martínez y Herrón, 1987; Calvert y colab., 2000). Niki y colab. (1987) han indicado que el principal destino del birradical excitado [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C·(OO·)]\* es la formación del intermediario hidropéroxido excitado [CH<sub>3</sub>C(OOH)=CH<sub>2</sub>]\*, la

disociación del hidroperóxido forma radicales OH y el radical  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\cdot$ . Este último radical orgánico subsecuentemente puede reaccionar con  $\text{O}_2$  para formar un radical peroxilo que luego a través de la reacción peroxi-peroxi puede formar hidroxiacetona, metil glioxal y formaldehído. Sin embargo, otras vías de reacción son posibles para la descomposición del intermediario hidroperóxido que pueden llevar a la formación de hidroxiacetona, metil glioxal y formaldehído (Calvert y colab., 2000, 2015), estas vías se muestran en la Figura 6.27.



**Figura 6.27.** Otras vías de reacción propuestas para el radical hidroperoxilo excitado  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{OOH})=\text{CH}_2]^*$  (Calvert y colab., 2000, 2015).

La isomerización del birradical excitado  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\cdot\text{OO}\cdot)]^*$  para formar el hidroperóxido excitado se muestra en la vía B1 de la Figura 6.25, además, de las subsiguientes reacciones para formar metil glioxal e hidroxiacetona a través de las vías B11 y B12, respectivamente. El rendimiento obtenido en este trabajo para el compuesto hidroxiacetona fue de  $(19 \pm 1) \%$  y para el metil glioxal fue de  $(9,5 \pm 0,4) \%$ . En literatura no se ha informado previamente los rendimientos de estos productos debido a la reacción en estudio. Aunque, Ruppert y colab. (1999) y Böge y colab. (2013), en sus estudios de la reacción de mirceno con  $\text{O}_3$  han obtenido un rendimiento de hidroxiacetona de 19% y 17,6%, respectivamente. Considerando la similitud estructural entre los monoterpenos  $\beta$ -ocimeno y mirceno, el rendimiento de la hidroxiacetona obtenida en este trabajo debido a la reacción  $\text{O}_3 + \beta$ -ocimeno puede estimarse que está en el orden que se esperaría para un monoterpeno acíclico con un sistema de doble enlace conjugado. Además, es importante destacar que en los experimentos previamente

presentados sobre la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno no se ha observado la formación de hidroxiacetona como producto de reacción. Por lo tanto, esta observación permite inferir que la hidroxiacetona se forma en la reacción directa de moléculas de  $O_3$  con  $\beta$ -ocimeno y no debido a reacciones secundarias con radicales OH. En los trabajos de Böge y colab. (2013, 2014) se concluyó que en la ozonólisis de mirceno, ocimeno (sin informar el rendimiento) y terpinoleno, reacciones llevadas a cabo en presencia de capturadores de radicales OH, la formación de la hidroxiacetona se debe a la reacción directa de moléculas de  $O_3$ , y no debida a la reacción de estos terpenos con radicales OH apoyando la observación hecha en este trabajo.

Teniendo como premisa que la suma de los rendimientos de los carbonilos formados a través de las dos posibles vías de descomposición del ozónido primario formado en la reacción del  $O_3$  con alquenos es la unidad, se realizan las siguientes observaciones. La relación de estructura actividad de King y colab. (1999) predice que aproximadamente el 58% de la reacción procede a través de la adición del  $O_3$  a la entidad  $[(CH_3)_2C=CH-]$  de la estructura del  $\beta$ -ocimeno, por lo tanto, esto implica un rendimiento total aldehído/cetona de 58% para la adición del  $O_3$  al doble enlace de la entidad  $[(CH_3)_2C=CH-]$ . La suma de los rendimientos de la acetona, hidroxiacetona y metil glioxal obtenidos en este trabajo, los cuales se forman a partir de la adición del  $O_3$  a la entidad  $[(CH_3)_2C=CH-]$  de la estructura del  $\beta$ -ocimeno, es de 44%. Esto es aproximadamente 14% más bajo que el valor predicho por King y colab. (1999). Sin embargo, como se mencionó anteriormente el formaldehído también puede generarse a través de la adición del  $O_3$  al doble enlace  $C6=C7$ , pero del rendimiento total de 36% obtenido para el formaldehído no es posible determinar cuánto le correspondería a la formación a través de la adición del  $O_3$  al doble enlace  $C1=C2$  y cuánto debido a la adición al doble enlace  $C6=C7$ .

El doble enlace  $C1=C2$  del  $\beta$ -ocimeno puede considerarse como un alqueno mono-sustituido, donde es sabido que para este tipo de alquenos la relación de formación de los dos posibles birradicales de Criegee es aproximadamente 50:50 (Calvert y colab., 2000). Dado que una gran proporción del ataque del  $O_3$  al doble enlace del sistema conjugado en  $\beta$ -ocimeno se llevaría a cabo en el doble enlace  $C3=C4$ , es muy probable que el rendimiento total de formaldehído originado debido a la adición de  $O_3$  al doble enlace  $C1=C2$  sea menor al 100%. Por otra parte, la entidad  $[(CH_3)_2C=CH-]$  en la estructura del  $\beta$ -ocimeno puede clasificarse como un alqueno tri-

sustituido. Para este tipo de alqueno es sabido que el ozónido primario se descompone preferentemente para formar el birradical di-sustituido, por ejemplo, para el caso de un alqueno de estructura  $R_1R_2C=CH_2$  vía de descomposición del ozónido primario favorecida sería  $[R_1R_2C\cdot(OO\cdot)]^* + HCHO$  (Calvert y colab., 2000). Los resultados obtenidos en este trabajo para la ozonólisis de  $\beta$ -ocimeno también presentan una tendencia similar. La combinación de los rendimientos del metil glioxal y de la hidroxiacetona es de 28,5%, casi el doble del rendimiento de la acetona, indicando que la reacción del  $O_3$  al doble enlace  $C6=C7$  en la estructura del  $\beta$ -ocimeno resulta preferentemente en la formación del birradical di-sustituido  $[(CH_3)_2C\cdot(OO\cdot)]^*$ .

Por otra parte, la adición del  $O_3$  al doble enlace  $C3=C4$  también es posible (véase Figura 6.26). La descomposición del ozónido podría formar metil vinil cetona, 4-metil-3-pental y los correspondientes birradicales de Criegee. Sin embargo, en este trabajo no fue posible identificar estos productos, aunque se contaba con el espectro infrarrojo de referencia de la metil vinil cetona, su formación no fue detectada en la reacción estudiada.

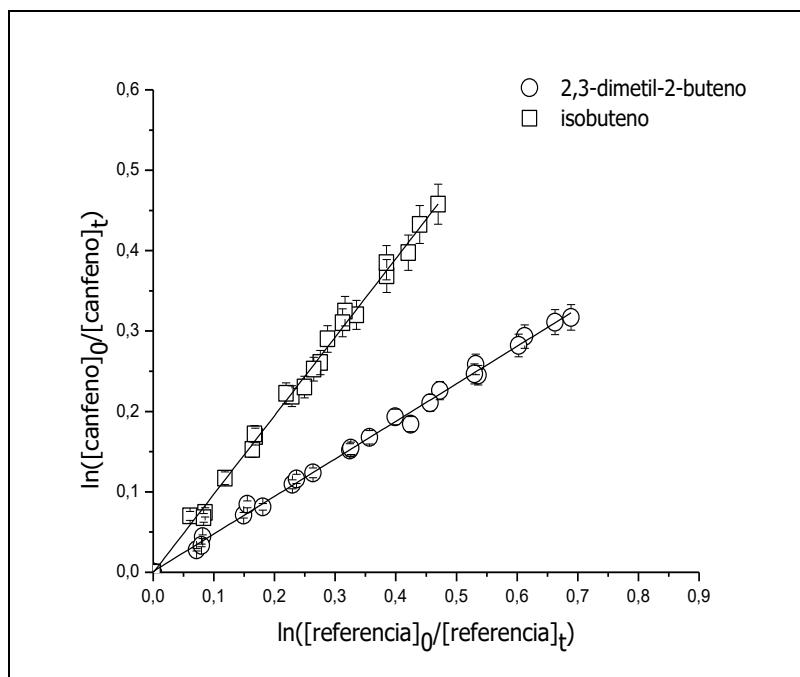
## 6.2. Canfeno

### 6.2.1. Estudio cinético de la reacción de radicales OH con canfeno

#### 6.2.1.1. Estudio cinético a 298 K

En la Figura 6.28 se muestran los datos cinéticos obtenidos en los experimentos de la reacción de radicales OH con canfeno a 298 K, graficados según la ecuación del método relativo (ecuación 5.9), siendo los compuestos de referencia: 2,3-dimetil-2-buten y isobuten. Cada gráfico representa tres experimentos con cada referencia y se observa un buen ajuste lineal de los datos cinéticos. Los gráficos cinéticos por experimento para cada compuesto de referencia se presentan en el anexo A4.1.

Las relaciones entre las constantes de velocidad  $k_{\text{canfeno}}/k_{\text{referencia}}$  obtenidas de cada gráfico se presenta en la Tabla 6.10 junto con los valores de la constantes de velocidad. Los valores determinados para las constantes de velocidad presentan buena reproducibilidad entre todos los experimentos, por lo tanto, se recomienda el valor promedio como constante de velocidad de la reacción estudiada.



**Figura 6.28.** Gráfico de los datos cinéticos para la reacción de radicales OH con canfeno medidos relativos a 2,3-dimetil-2-buteno e isobuteno a  $(298 \pm 2)$  K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

**Tabla 6.10.** Relación de las constantes de velocidad  $k_{\text{canfeno}}/k_{\text{referencia}}$  y constantes de velocidad obtenidas para la reacción de radicales OH con canfeno a 298 K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

| Referencias          | $k_{\text{canfeno}}/k_{\text{referencia}}$ | $k_{\text{canfeno}} \times 10^{11}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|----------------------|--|---|
| 2,3-dimetil-2-buteno | $0,46 \pm 0,01$                            | $5,0 \pm 0,3$   |
| 2,3-dimetil-2-buteno | $0,47 \pm 0,01$                            | $5,1 \pm 0,3$   |
| 2,3-dimetil-2-buteno | $0,47 \pm 0,01$                            | $5,1 \pm 0,2$   |
| Isobuteno            | $0,97 \pm 0,01$                            | $5,0 \pm 1,0$   |
| Isobuteno            | $0,99 \pm 0,02$                            | $5,1 \pm 1,1$   |
| Isobuteno            | $1,01 \pm 0,03$                            | $5,2 \pm 1,1$   |
| <b>Promedio:</b>     |  | <b><math>5,1 \pm 1,1</math></b>   |

Atkinson y colab. (1990b) han reportado un valor de  $k = (5,33 \pm 0,20) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  para la reacción de radicales OH con canfeno a 296 K y 735 Torr de presión total de aire sintético medido relativo a isopreno. Estos autores realizaron sus experimentos en una cámara de teflón de 6400L utilizando CG-FID para el análisis utilizando como fuente de radicales OH nitrito de metilo ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ). Además, Peeters y colab. (2007) han estimado un valor de  $5,95 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  para la reacción OH

+ canfeno aplicando un cálculo de la relación estructura actividad. El valor de la constante de velocidad obtenido en este trabajo a 298K de  $(5,1 \pm 1,1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  está en buen acuerdo, dentro del error experimental, con el valor de constante de velocidad determinado por Atkinson y colab. (1990b) y con el valor estimado con Peeters y colab. (2007).

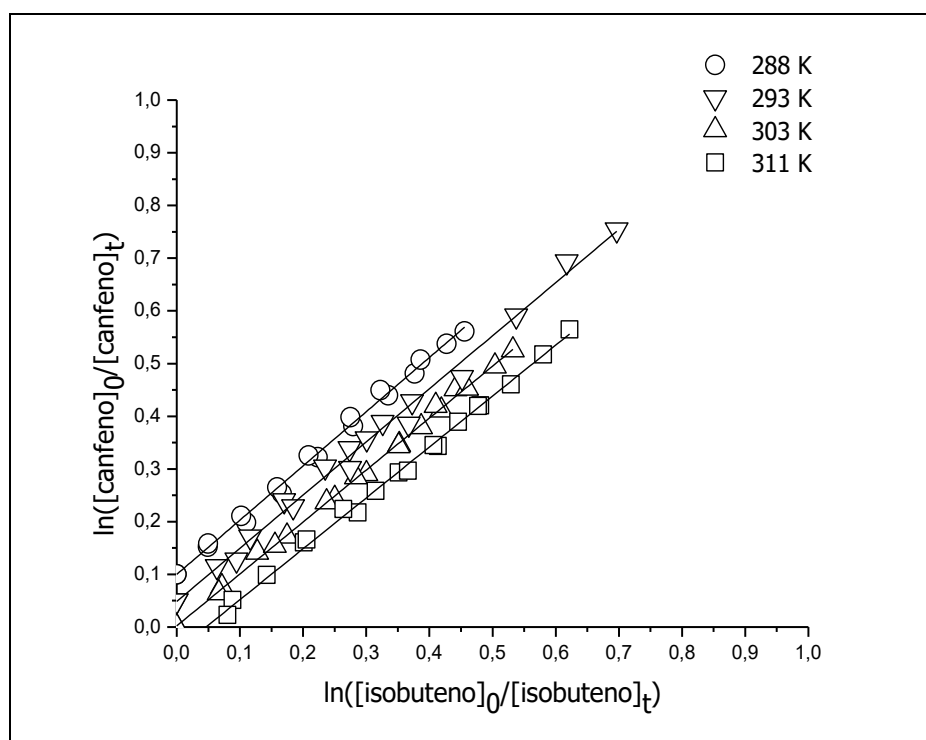
#### **6.2.1.2. Dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura en el intervalo 288–311 K**

La dependencia de la constante de velocidad para la reacción de radicales OH + canfeno con la temperatura fue medida en el intervalo de temperatura 288–311K a  $(760 \pm 10)$  Torr usando isobuteno como compuesto de referencia. En la Figura 6.29 se presentan los datos cinéticos de los dos experimentos a las temperaturas 288, 293, 303 y 311K. Se obtuvo una buena correlación a todas las temperaturas estudiadas. Los gráficos individuales y los valores de las constantes de velocidad por experimento a la temperatura correspondiente se presentan en el anexo A4.2 (Tabla 4.2). Las constantes de velocidad determinadas para los dos experimentos están en buen acuerdo entre sí y el valor promedio se presenta en la Tabla 6.11 y estos datos son graficados de acuerdo a la ecuación de Arrhenius en la Figura 6.30.

La siguiente expresión de Arrhenius ha sido derivada del ajuste lineal de la Figura 6.30:

$$k_{(\text{OH}+\text{canfeno})} = (4,1 \pm 1,2) \times 10^{-12} \exp^{[(754 \pm 44)/T]} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (\text{Ec. 6.5})$$

Se observa que la constante de velocidad para la reacción de radicales OH con canfeno disminuye al aumentar la temperatura en el intervalo de temperatura 288–311K, lo cual es indicativo de un mecanismo de adición. En literatura no se ha informado previamente la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura para la reacción en estudio. Sin embargo, es importante comparar este resultado para la reacción de los radicales OH con canfeno con los resultados de la reacción de radicales OH con  $\beta$ -pineno, donde este monoterpreno al igual que el canfeno también es bicíclico con un grupo exocíclico  $>\text{C}=\text{CH}_2$ .

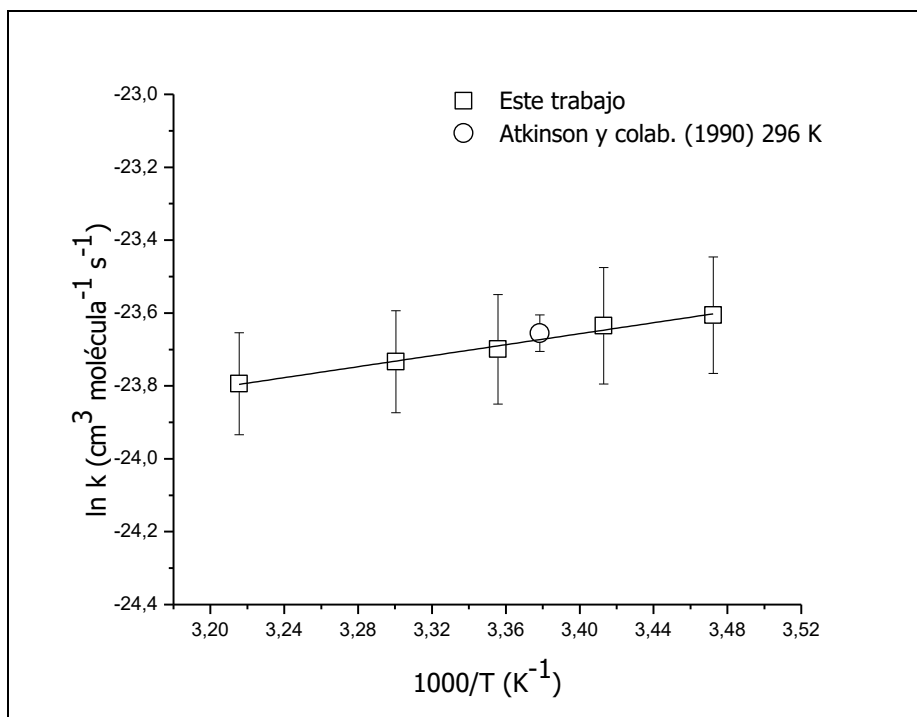


**Figura 6.29.** Gráfico cinético para la reacción de radicales OH con canfeno medido relativo a isobuteno a las temperaturas 288, 293, 303 y 311 K a 760 Torr. (Para una mejor claridad, las líneas a 288 K, 293 K y 311 K fueron desplazadas 0,1, +0,05 y -0,05 unidades, respectivamente). El gráfico para la reacción a 298 K se presenta en la Figura 6.28.

**Tabla 6.11.** Constantes de velocidad de las reacciones de radicales OH con canfeno en el intervalo de temperatura (288–311) K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

| Temperatura<br>(K) | $k_{\text{canfeno}} \times 10^{11}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | $-E_a/R$ (K) | $A \times 10^{12}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|--------------------|---|--------------|--|
| 288                | $5,6 \pm 1,1$   | $754 \pm 44$ | $4,1 \pm 1,2$  |
| 293                | $5,4 \pm 1,1$   | ---          | ---  |
| 298                | $5,1 \pm 1,1$   | ---          | ---  |
| 303                | $4,9 \pm 1,1$   | ---          | ---  |
| 311                | $4,6 \pm 0,9$   | ---          | ---  |





**Figura 6.30.** Gráfico de Arrhenius de la reacción de radicales OH con canfeno en el intervalo de temperatura de (288–311) K. Comparación con un valor de constante de velocidad a 296 K de literatura.

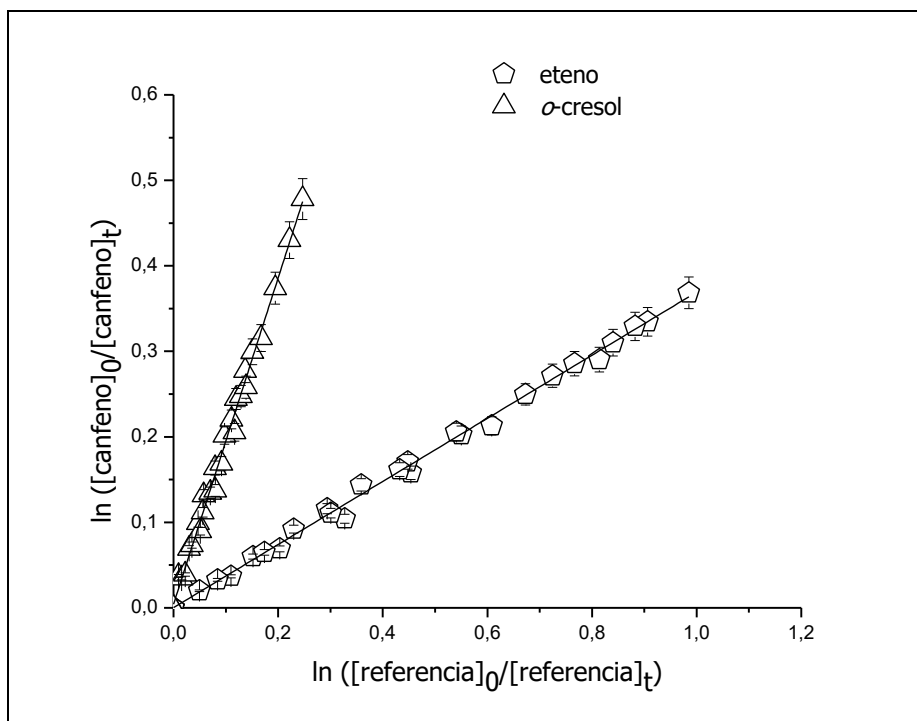
La dependencia de la temperatura para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -pineno ha sido estudiada por varios autores y en todos estos estudios se ha observado que su constante de velocidad disminuye al aumentar la temperatura (dependencia negativa de  $k$  con la temperatura). Los valores de  $E_a/R$  varían entre 358–610 K. Kleindienst y colab. (1982) han informado un valor de  $E_a/R$  ( $-358 \pm 57$ ) K determinados aplicando el método absoluto (FP-RF) en el intervalo de temperatura 297–424 K en argón a una presión total de 50 Torr. Chuong y colab. (2002) han obtenido un valor de  $E_a/R$  ( $-610 \pm 50$ ) K en el intervalo de temperatura 300–435 K en helio a 5 Torr utilizando un sistema de descarga en flujo acoplado a fluorescencia resonante y fluorescencia de láser inducido para la detección de radicales OH. Gill y Hites (2002) han obtenido un valor de  $E_a/R$  de ( $-467 \pm 50$ ) K determinado sobre el intervalo de temperatura 298–362 K a una presión total de 760 Torr mediante el método relativo y espectrometría de masas *on-line* para la detección de reactantes. Finalmente, Montenegro y colab. (2012) han informado un valor de  $E_a/R$  de ( $-470 \pm 17$ ) K medidos en el intervalo de temperatura 240–340 K a una presión total de 1–8 Torr empleando el método relativo en un sistema de descarga en flujo y espectrometría de masas como sistema de detección. El valor de  $E_a/R$  para la reacción de radicales OH con canfeno medidos en este estudio es 20%

mayor que el valor más alto de  $E_a/R$  informado en literatura para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -pineno. Sin embargo, el valor de  $E_a/R$  para la reacción en estudio está en el intervalo generalmente informado para las reacciones de radicales OH con compuestos cíclicos que poseen en su estructura doble enlaces exo- o endocíclicos (Calvert y colab., 2000, 2015).

## 6.2.2. Estudio cinético de la reacción de moléculas de $O_3$ con canfeno

### 6.2.2.1. Estudio cinético a 298 K

En la Figura 6.31 se muestra el gráfico de los datos cinéticos obtenidos de los experimentos para la reacción de las moléculas de  $O_3$  con canfeno medidos relativos a eteno y *o*-cresol a 298 K. Cada gráfico representa tres experimentos con cada compuesto de referencia. Se observa un buen ajuste lineal en cada uno de los gráficos. Las relaciones entre las constantes de velocidad  $k_{\text{canfeno}}/k_{\text{referencia}}$  obtenidas de cada uno de los gráficos individuales correspondientes a cada experimento son presentadas en la Tabla 6.12 junto con los valores de las constantes de velocidad para la reacción de las moléculas de  $O_3$  con canfeno a 298 K.



**Figura 6.31.** Gráfico cinético de los datos para la reacción de moléculas de  $O_3$  con canfeno medidos relativos a  $(298 \pm 2)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

**Tabla 6.12.** Relaciones de las constantes de velocidad  $k_{\text{canfeno}}/k_{\text{referencia}}$  y constantes de velocidad obtenidas para la reacción de moléculas de  $\text{O}_3$  con canfeno a  $(298 \pm 2)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

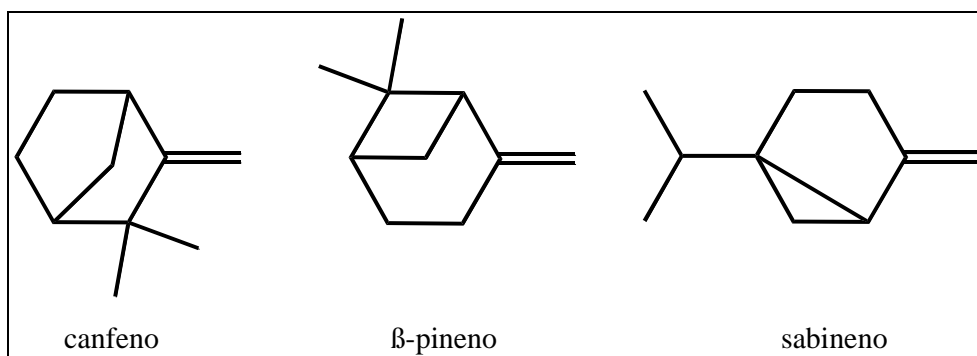
| Referencias      | $k_{\text{canfeno}}/k_{\text{referencia}}$ | $k_{\text{canfeno}} \times 10^{19}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|------------------|--|---|
| Eteno            | $0,38 \pm 0,01$                            | $5,2 \pm 1,1$   |
| Eteno            | $0,38 \pm 0,01$                            | $5,2 \pm 1,1$   |
| Eteno            | $0,37 \pm 0,01$                            | $5,1 \pm 1,1$   |
| <i>o</i> -cresol | $1,97 \pm 0,04$                            | $5,0 \pm 0,9$   |
| <i>o</i> -cresol | $1,94 \pm 0,04$                            | $4,9 \pm 0,9$   |
| <i>o</i> -cresol | $1,96 \pm 0,03$                            | $5,0 \pm 0,8$   |
| <b>Promedio:</b> |  | <b><math>5,1 \pm 1,1</math></b>   |

En la literatura se han informado dos mediciones experimentales previas de la constante de velocidad para esta reacción, ambas a temperatura ambiente. Atkinson y colab. (1990b) han obtenido una constante de velocidad de  $(9,0 \pm 1,7) \times 10^{-19} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  at  $(296 \pm 2)$  K. Los experimentos llevados a cabo por estos autores se realizaron en una cámara de 160 L mediante el método relativo, donde las concentraciones de  $\text{O}_3$  y canfeno fueron monitoreadas por quimiluminiscencia y por CG-FID, respectivamente. Johnson y colab. (2000) han obtenido una constante de velocidad para la reacción en estudio de  $(4,5 \pm 0,2) \times 10^{-19} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  a  $(298 \pm 2)$  K y  $(760 \pm 10)$  Torr. Estos autores emplearon el método relativo para llevar a cabo las determinaciones cinéticas en una cámara estática en presencia de un exceso de ciclohexano como capturador de radicales OH monitoreando los reactantes a través de CG-FID. El valor de constante de velocidad obtenida en este trabajo es más bajo que el determinado por Atkinson y colab. (1990b), sin embargo, dentro de los errores experimentales está en buen acuerdo con el valor determinado por Johnson y colab. (2000). Por otra parte, Oliveira y Bauerfeldt (2012) han realizado un estudio teórico a través de la teoría del funcional de la densidad para la reacción de moléculas de  $\text{O}_3$  con canfeno calculando una constante de velocidad de  $1,12 \times 10^{-18} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Este valor de la constante de velocidad está en acuerdo con el obtenido por Atkinson y colab. (1990b). Sin embargo, en un trabajo reciente, estos mismos autores Oliveira y Bauerfeldt (2015) han estimado una constante de velocidad para la reacción  $\text{O}_3 + \text{canfeno}$  de  $4,61 \times 10^{-19} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  a 298 K en un estudio del estado de transición vibracional

basado en el método variacional microcanónico. Este último resultado está en buen acuerdo con los valores experimentales obtenidos tanto en este trabajo como con el determinado por Johnson y colab. (2000).

Los experimentos llevados a cabo en este trabajo fueron realizados en ausencia de capturadores de radicales OH, por los motivos mencionados previamente. La formación de radicales OH debido a la ozonólisis de canfeno ( $\leq 0,18$ ) y eteno (0,12) son relativamente bajas (Calvert y colab., 2015). Además, las reacciones de referencia tienen constantes de velocidad que difieren entre sí en un factor de aproximadamente 2 y las constantes de velocidad para la reacción de radicales OH con estas referencias varían entre sí en un factor de aproximadamente 6. Por lo tanto, cualquier interferencia por parte de radicales OH conduciría a discrepancias entre las constantes de velocidad para la ozonólisis de canfeno medidas con eteno y *o*-cresol, como dichas discrepancias no fueron observadas, la producción de radicales OH es considerada despreciable.

El motivo de la discrepancia entre los valores de la constante de velocidad obtenida en este trabajo y de la obtenida por Atkinson y colab. (1990b) no ha sido claro. Los autores reconocen que la muestra de canfeno utilizada tenía una pureza de 85%, sin embargo, los mismos mencionan que han corregido la constante de velocidad debido a la impureza presente en su muestra de canfeno, por lo tanto, es poco probable que esta sea la razón de la discrepancia entre los valores obtenidos en este trabajo y el obtenido por estos autores. La cinética de las reacciones de ozonólisis son generalmente reacciones lentas y difíciles de medir. Por consiguiente, es frecuente que se presenten grandes diferencias entre los valores de constantes de velocidad para una determinada reacción (Atkinson y colab., 1982a).



**Figura 6.32.** Estructuras de los monoterpenos bicíclicos con doble enlace exocíclico canfeno,  $\beta$ -pineno y sabineno.

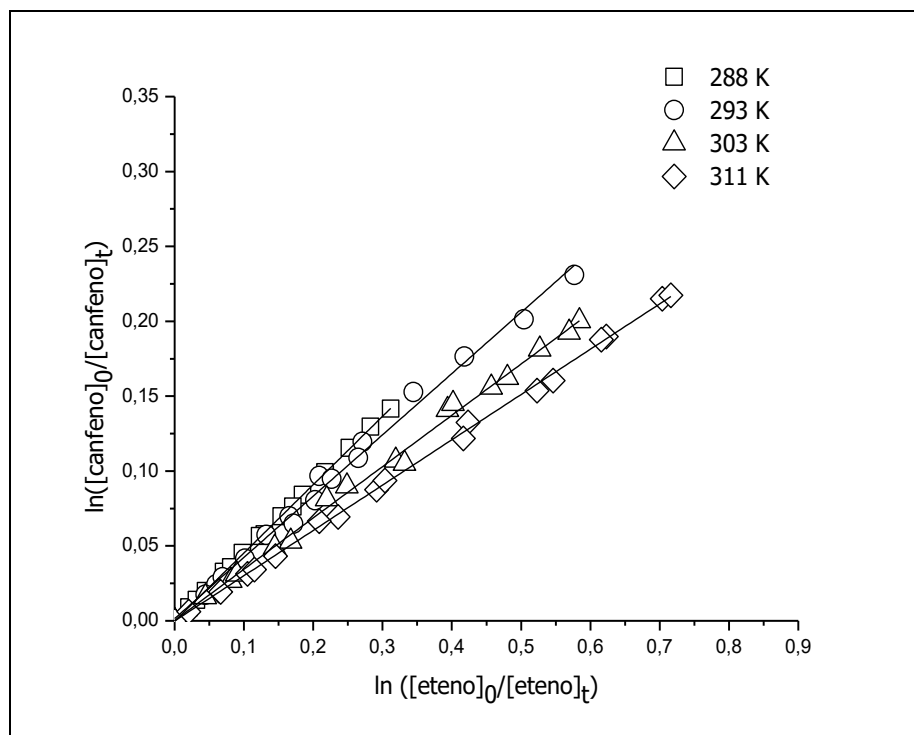
Es interesante comparar las constantes de velocidad de la ozonólisis de canfeno con aquellas provenientes de la ozonólisis de dos monoterpenos bicíclicos con doble enlaces exocíclicos como  $\beta$ -pineno y sabineno. Las estructuras de estos tres monoterpenos se muestran en la Figura 6.32. La constante de velocidad a temperatura ambiente para la ozonólisis de canfeno es de aproximadamente 2 órdenes de magnitud menor que las constantes de velocidad para la ozonólisis de  $\beta$ -pineno y sabineno. En la literatura se ha informado que las constantes de velocidad para las reacciones de  $O_3$  con  $\beta$ -pineno están en el intervalo de  $(1,2-2,35) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson y colab., 1982b; Nolting y colab., 1988; Atkinson y colab., 1990b; Grosjean y colab., 1993; Johnson y colab., 2000; Khamaganov y Hites, 2001), mientras que, el valor informado como constante de velocidad a temperatura ambiente para la reacción de  $O_3$  + sabineno es de  $8,07 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson y colab., 1990b). Tanto Atkinson y colab. (1990b) como Johnson y colab. (2000) atribuyen la lentitud de la ozonólisis de canfeno, comparada con la de los otros monoterpenos ya mencionados, al impedimento estérico para el acercamiento de la molécula de  $O_3$  al doble enlace generado por los dos grupos metilo ( $-CH_3$ ) y por el grupo metileno ( $-CH_2-$ ) del puente en la estructura del canfeno.

#### **6.2.2.2. Dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura en el intervalo 288–311 K**

La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura para la reacción de canfeno con  $O_3$  fue estudiada en el intervalo de temperatura 288–311K utilizando eteno como compuesto de referencia. En la Figura 6.33 se muestran los datos cinéticos de los experimentos llevados a cabo a 288, 293, 303 y 311 K, graficados según la ecuación del método relativo (ecuación 5.9). Se obtuvo una buena correlación en todos los gráficos. El valor promedio de las constantes de velocidad determinados de dos experimentos para cada temperatura se presenta en la Tabla 6.13. El gráfico de Arrhenius obtenido se muestra en la Figura 6.34.

Se propone la siguiente expresión de Arrhenius, la cual fue obtenida del ajuste lineal de los datos cinéticos presentados en la Figura 6.34:

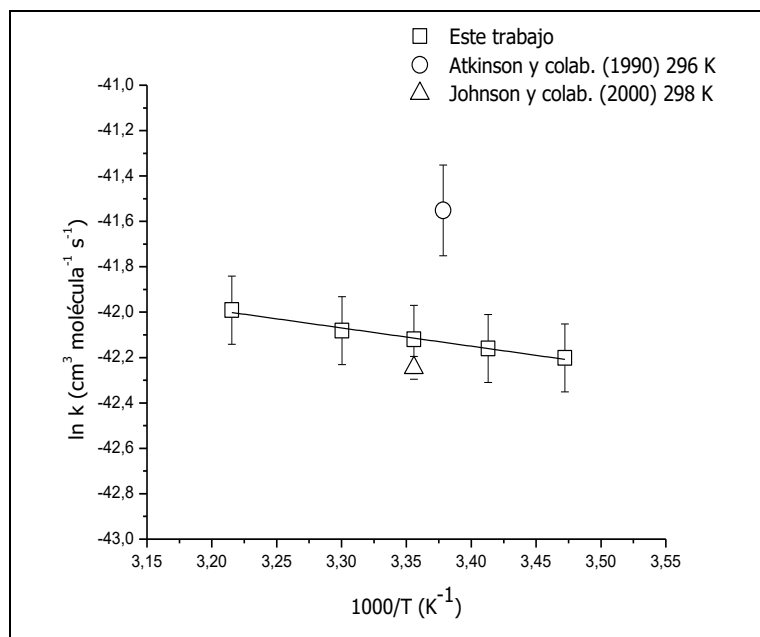
$$k_{(O_3+\text{canfeno})} = (7,6 \pm 1,2) \times 10^{-18} \exp^{[-(805 \pm 51)/T]} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Ec. 6.6})$$



**Figura 6.33.** Gráfico de los datos cinéticos obtenidos de la reacción de  $O_3$  con canfeno medidos relativos a eteno en las siguientes temperaturas 288, 293, 303 y 311 K y 760 Torr de presión.

**Tabla 6.13.** Constantes de velocidad para las reacciones de moléculas de  $O_3$  en el intervalo de temperatura (288–311) K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

| Temperatura<br>(K) | $k_{\text{canfeno}} \times 10^{19}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | $-E_a/R$ (K)  | $A \times 10^{18}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|--------------------|---|---------------|--|
| 288                | $4,7 \pm 1,3$   | $-805 \pm 51$ | $7,6 \pm 1,2$  |
| 293                | $4,9 \pm 1,1$   | ---           | ---  |
| 298                | $5,1 \pm 1,1$   | ---           | ---  |
| 303                | $5,3 \pm 1,1$   | ---           | ---  |
| 311                | $5,8 \pm 1,2$   | ---           | ---  |



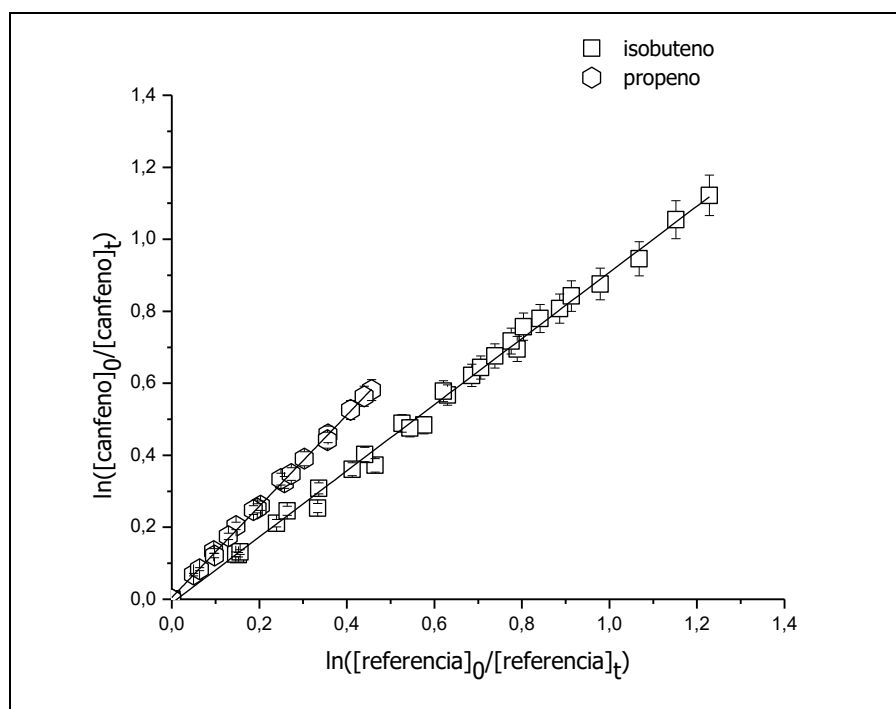
**Figura 6.34.** Gráfico de Arrhenius para la reacción de moléculas de  $O_3$  con canfeno a (288–311) K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno. Se realiza una comparación con valores de constantes de velocidad de literatura a 296 K y 298 K.

Se observa que la reacción de moléculas de  $O_3$  con canfeno que presenta una ligera dependencia positiva con la temperatura en el intervalo 288–311K. Hasta el momento no se ha informado en trabajos previos la constante de velocidad para la reacción estudiada en función de la temperatura, por lo tanto, siendo este trabajo el primer estudio reportado. Sin embargo, la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura para la reacción de  $\beta$ -pineno con  $O_3$  ha sido determinada por Khamaganov y Hites (2001) en el intervalo de temperatura 242–363 K utilizando el método relativo y CG-EM como técnica de detección. Estos autores obtuvieron un valor de  $E_a/R$  de  $(1297 \pm 75)$  K para la reacción de  $\beta$ -pineno con  $O_3$ , este valor de  $E_a/R$  es mayor que el determinado en este trabajo de  $(805 \pm 51)$  K para la reacción de canfeno con  $O_3$ , por lo que sólo se puede mencionar que la constante de velocidad de la reacción de canfeno con  $O_3$  presenta menor dependencia con la temperatura.

### 6.2.3. Estudio cinético de la reacción de átomos de Cl con canfeno a 298 K

La constante de velocidad para la reacción de átomos de Cl con canfeno fue determinada relativa a isobuteno y propeno a  $(298 \pm 2)$  K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno. En la Figura 6.35 se presentan los datos cinéticos obtenidos para esta reacción con dos compuestos de referencia. Estos datos provienen de tres experimentos con cada referencia. Se obtuvo una buena correlación lineal en cada uno de ellos. En la

Tabla 6.14 se presentan las relaciones entre  $k_{\text{canfeno}}/k_{\text{referencia}}$  obtenidas del ajuste lineal de cada gráfico cinético por experimento (los gráficos de cada experimento se presenta en el anexo A6), además, de las constantes de velocidad obtenidas por experimento junto con el valor promedio de todos los resultados.



**Figura 6.35.** Gráfico cinético de los datos cinéticos para la reacción de Cl con canfeno medidos relativos a isobuteno y propeno a  $(298 \pm 2)$  K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

**Tabla 6.14.** Relaciones de las constantes de velocidad  $k_{\text{canfeno}}/k_{\text{referencia}}$  y constantes de velocidad obtenidas para la reacción de átomos de Cl con canfeno a  $(298 \pm 2)$  K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

| Referencia       | $k_{\text{canfeno}}/k_{\text{referencia}}$ | $k_{\text{canfeno}} \times 10^{10}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|------------------|--|---|
| Isobuteno        | $0,93 \pm 0,02$                            | $3,1 \pm 0,5$   |
| Isobuteno        | $0,93 \pm 0,01$                            | $3,1 \pm 0,5$   |
| Isobuteno        | $0,94 \pm 0,02$                            | $3,2 \pm 0,5$   |
| Propeno          | $1,26 \pm 0,04$                            | $3,3 \pm 0,4$   |
| Propeno          | $1,27 \pm 0,01$                            | $3,4 \pm 0,3$   |
| Propeno          | $1,27 \pm 0,02$                            | $3,4 \pm 0,3$   |
| <b>promedio:</b> |  | <b><math>3,2 \pm 0,5</math></b>   |



En la literatura, hasta el momento, no se ha informado la constante de velocidad para esta reacción, por lo tanto, el valor de la constante de velocidad presentado en este trabajo constituye la primera determinación cinética para la reacción de canfeno con átomos de Cl.

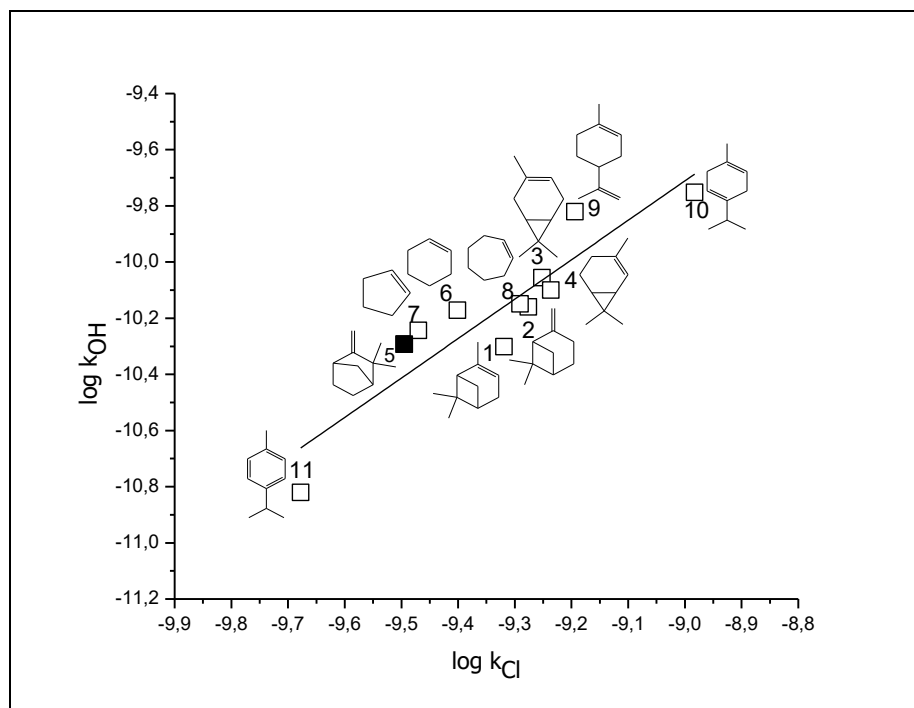
### 6.2.3.1. Relación de energía libre entre $k_{OH}$ vs $k_{Cl}$

Si bien no es posible realizar comparaciones de la constante de velocidad para la reacción en estudio con resultados previos experimentales, en un intento para comparar la reactividad del canfeno con átomos de Cl, se presenta la correlación entre la  $k_{OH}$  y  $k_{Cl}$  de una serie de alquenos y terpenos cíclicos. En la Tabla 6.15 se presentan una lista de constantes de velocidad para reacciones de diferentes alquenos y terpenos con átomos de Cl y con radicales OH. En la Figura 6.36 se muestra un gráfico de los valores de  $\log k_{OH}$  respecto a los valores de  $\log k_{Cl}$ .

**Tabla 6.15.** Constantes de velocidad para las reacciones de átomos de Cl y de radicales OH con una serie de alquenos y terpenos cíclicos a 298 K.

| N°       | Compuestos          | $k_{OH} \times 10^{11}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | $k_{Cl} \times 10^{10}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|----------|---------------------|---|---|
| 1        | $\alpha$ -pineno    | 5,00 <sup>a</sup>   | 4,80 <sup>g</sup>   |
| 2        | $\beta$ -pineno     | 6,92 <sup>a</sup>   | 5,30 <sup>g</sup>   |
| 3        | 3-careno            | 8,8 <sup>b</sup>  | 5,60 <sup>g</sup>   |
| 4        | 2-careno            | 7,95 <sup>c</sup>   | 5,80 <sup>g</sup>   |
| <b>5</b> | <b>canfeno</b>      | <b>5,1<sup>d</sup></b>  | <b>3,2<sup>d</sup></b>  |
| 6        | ciclohexeno         | 6,74 <sup>e</sup>   | 3,97 <sup>b</sup>   |
| 7        | ciclopenteno        | 5,71 <sup>e</sup>   | 3,39 <sup>b</sup>   |
| 8        | ciclohepteno        | 7,09 <sup>e</sup>   | 5,12 <sup>b</sup>   |
| 9        | limoneno            | 15,9 <sup>a</sup>   | 6,40 <sup>g</sup>   |
| 10       | $\gamma$ -terpineno | 17,7 <sup>f</sup>   | 10,4 <sup>h</sup>   |
| 11       | <i>p</i> -cimeno    | 1,51 <sup>c</sup>   | 2,10 <sup>g</sup>   |

<sup>a</sup>(Gill y Hites, 2002); <sup>b</sup>(Calvert y colab., 2000); <sup>c</sup>(Corchnoy y Atkinson, 1990), <sup>d</sup>(este trabajo); <sup>e</sup>(NIST Chemical Kinetics Database, 2007 ); <sup>f</sup>(Shu y Atkinson, 1994); <sup>g</sup>(Finlayson-Pitts y colab., 1999); <sup>h</sup>(Timerghazin y Ariya, 2001)



**Figura 6.36:** Gráfico de energía libre del  $\log k_{OH}$  respecto al  $\log k_{Cl}$  a temperatura ambiente para una serie de alquenos y terpenos cíclicos cuyas estructuras se indican en el mismo. El símbolo (■) corresponde al canfeno (los nombres de las estructuras están relacionados con los números, los cuales se indican en la Tabla 6.15)

Se observa una buena correlación, y del ajuste lineal de los datos ( $r^2 = 0,82$ ) se obtiene la siguiente expresión (constante de velocidad en unidades de  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ):

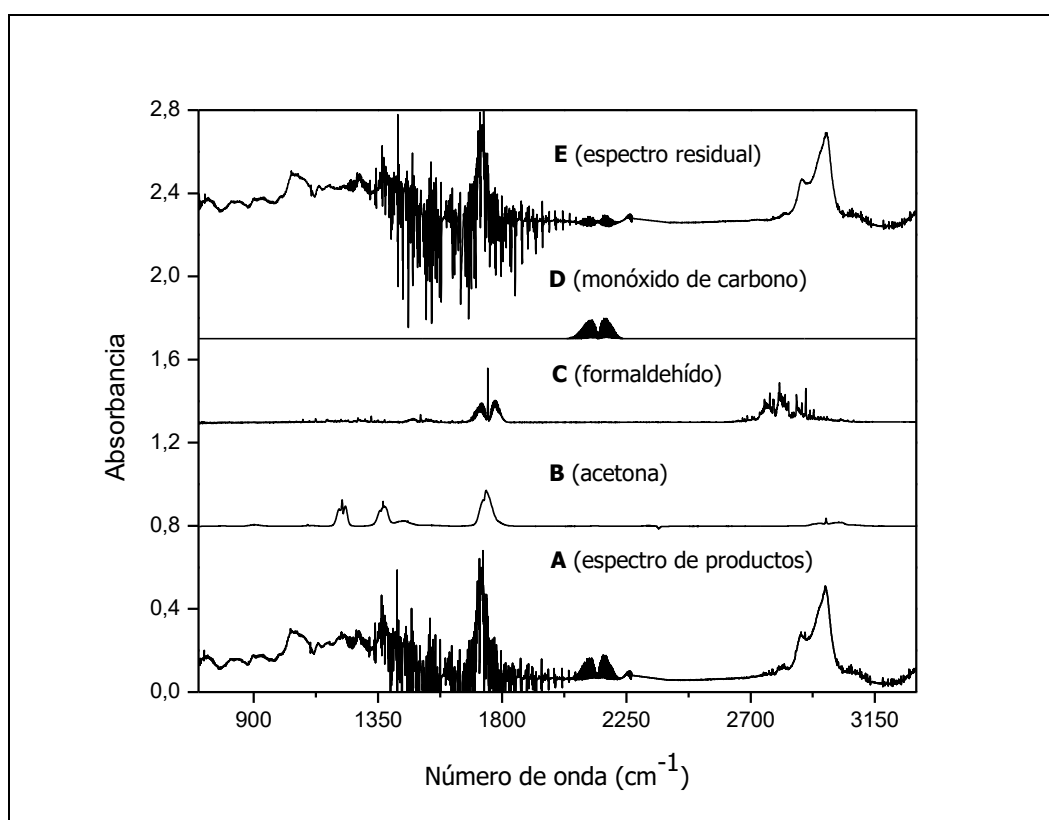
$$\log k_{OH} = (1,4 \pm 0,2) \log k_{Cl} + (3 \pm 2) \quad (\text{Ec. 6.7})$$

Esta es la primera correlación entre  $k_{Cl}$  vs  $k_{OH}$  propuesta para alquenos y terpenos cíclicos. La correlación indica que las vías iniciales de reacción de átomos de Cl y de radicales OH son similares entre sí. Esto significa que la reacción se inicia a través de la adición de estos radicales al doble enlace de la estructura del compuesto orgánico en cuestión. Esta adición genera un aducto que posteriormente a través de varias reacciones formarán los productos de reacción (Stutz y colab., 1998; Sharma y colab., 2010).

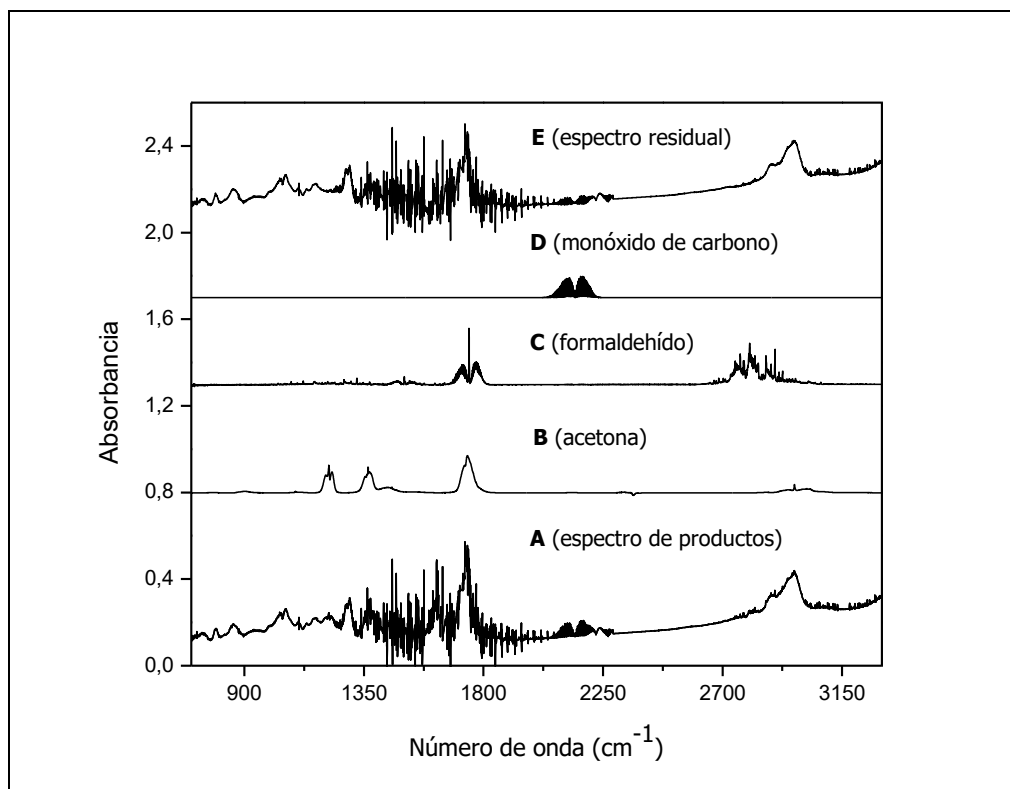
#### 6.2.4. Identificación y cuantificación de los productos de la reacción de radicales OH con canfeno en presencia y ausencia de $\text{NO}_x$ a 298 K

Los experimentos para identificar y cuantificar los productos de la reacción de canfeno con radicales OH fueron realizados a 298 K y a una presión total de 760 Torr

de aire. Estos estudios se llevaron a cabo en presencia y ausencia de  $\text{NO}_x$ . Los productos identificados en ausencia de  $\text{NO}_x$  se presentan en la Figura 6.37, donde en el panel A se muestra el espectro infrarrojo de la mezcla canfeno/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /aire después de la fotólisis y sustracción del canfeno residual. En los paneles B, C y D se presentan los espectros infrarrojos de referencia de los productos identificados acetona, formaldehído y monóxido de carbono, respectivamente. Mientras, que en el panel D se muestran los productos residuales obtenidos después de la sustracción de los productos identificados del espectro del panel A. Por otra parte, en la Figura 6.38, en el panel A se presenta el espectro infrarrojo de la mezcla canfeno/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /NO/aire después de la fotólisis y sustracción del canfeno residual. En los paneles B, C y D se indican los productos identificados acetona, formaldehído y monóxido de carbono, respectivamente. En el panel D se muestra el espectro residual obtenido después de la sustracción de los productos identificados en el espectro del panel A.

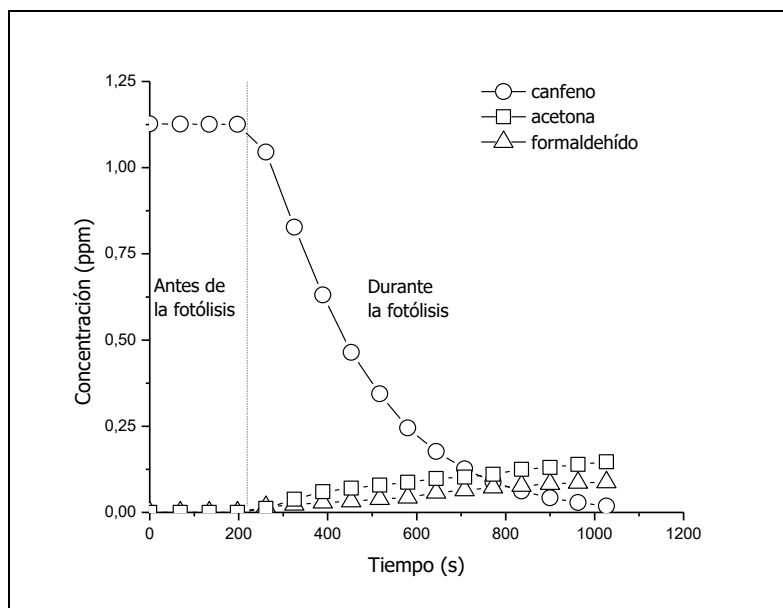


**Figura 6.37:** El panel A se muestra el espectro infrarrojo de productos de la mezcla de reacción canfeno/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /aire después de la fotólisis y de la sustracción del canfeno residual. Los paneles B, C y D se muestran los espectros infrarrojos de referencia de acetona, formaldehído y monóxido de carbono, respectivamente. En el panel E se muestra el espectro infrarrojo residual después de la sustracción de los productos identificados al espectro del panel A.

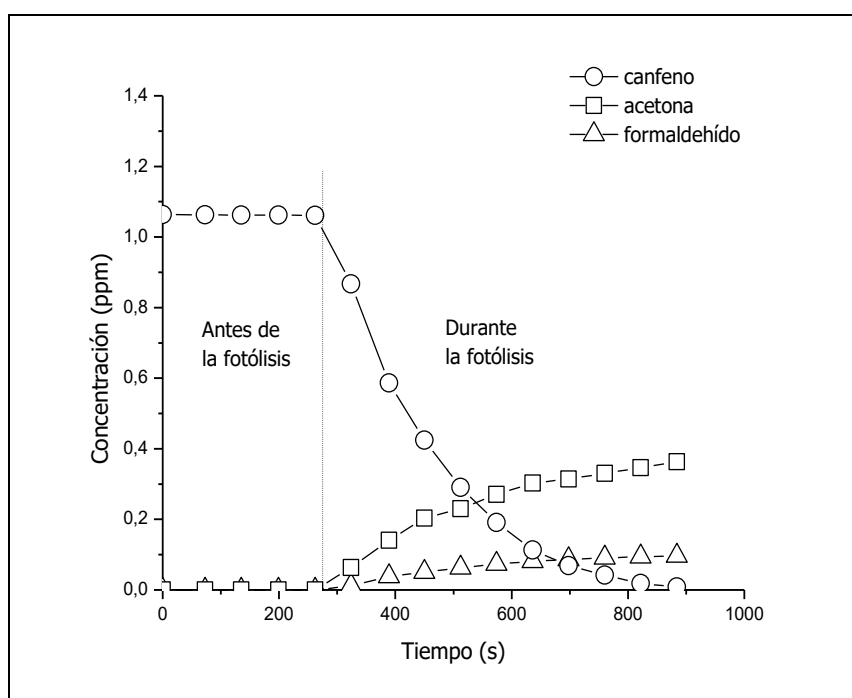


**Figura 6.38:** El panel A se muestra el espectro infrarrojo de productos de la mezcla de reacción canfeno/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}_x$ /aire después de la fotólisis y de la sustracción del canfeno residual. Los paneles B, C y D se muestran los espectros infrarrojos de referencia de acetona, formaldehído y monóxido de carbono, respectivamente. En el panel E se muestra el espectro infrarrojo residual después de la sustracción de los productos identificados al espectro del panel A.

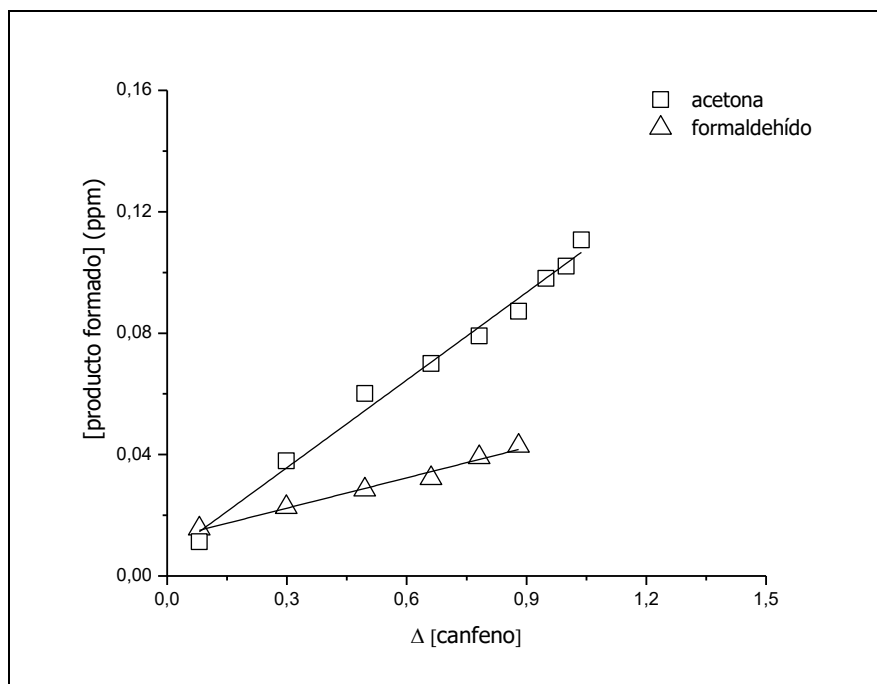
Las formaciones de acetona, formaldehído y monóxido de carbono fueron observadas en los experimentos llevados a cabo tanto en presencia como en ausencia de  $\text{NO}_x$ . El monóxido de carbono es un producto de reacción secundario, por lo cual, no se lo considerará en las discusiones presentadas más adelante. Los perfiles de concentración respecto al tiempo de reacción del canfeno y de los productos identificados en ausencia y presencia de  $\text{NO}_x$  se presentan en las Figuras 6.39 y 6.40, respectivamente. Estos perfiles de concentración-tiempo respaldan en gran medida que los productos identificados son productos de formación primaria en las condiciones experimentales empleadas. Los gráficos de concentración de los productos identificados respecto a la cantidad de canfeno consumido en ausencia y presencia de  $\text{NO}_x$  se muestran en las Figuras 6.41 y 6.42, respectivamente, y los rendimientos se indican presentados en la Tabla 6.16.



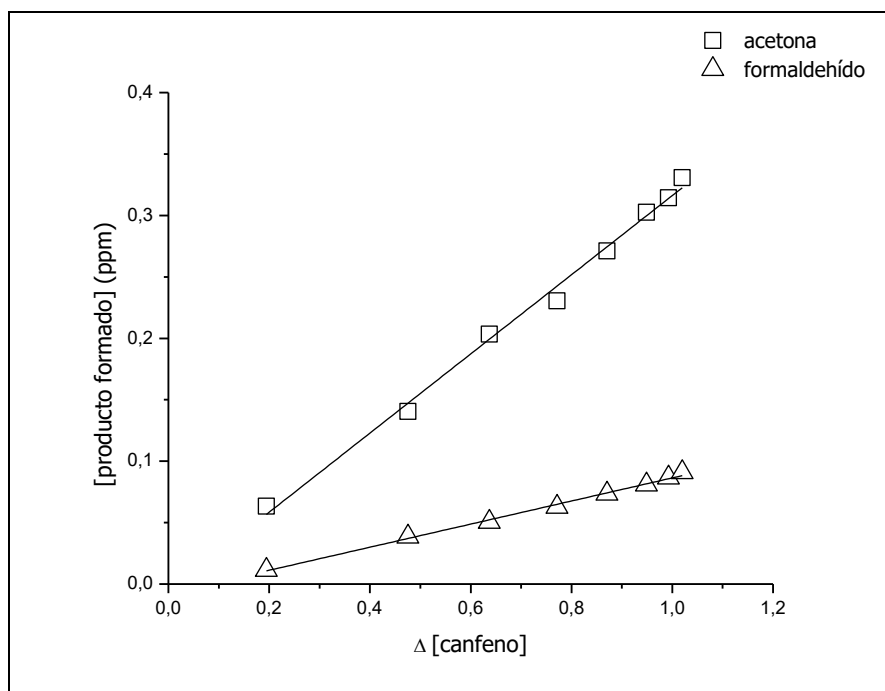
**Figura 6.39.** Gráfico del perfil de concentración de canfeno y de los productos identificados en función del tiempo de reacción obtenido de la mezcla canfeno/OH/aire (ausencia de  $\text{NO}_x$ ).



**Figure 6.40.** Gráfico del perfil de concentración de canfeno y de los productos identificados en función del tiempo de reacción obtenido de la mezcla canfeno/OH/ $\text{NO}_x$ /aire (presencia de  $\text{NO}_x$ ).



**Figura 6.41.** Gráfico de la concentración de los productos de reacción en función de la concentración de canfeno consumido obtenido de la mezcla canfeno/OH/aire (ausencia de  $\text{NO}_x$ ).



**Figure 6.42.** Gráfico de la concentración de los productos de reacción en función de la concentración de canfeno consumido obtenido de la mezcla canfeno/OH/ $\text{NO}_x$ /aire (presencia de  $\text{NO}_x$ ).

**Tabla 6.16.** Rendimientos de los productos identificados para la reacción canfeno con radicales OH en ausencia y presencia de NO<sub>x</sub> 298 K y (760 ± 10) Torr de aire.

| Productos identificados             | Rendimiento (%)                | Rendimiento (%)                 |
|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|                                     | en ausencia de NO <sub>x</sub> | en presencia de NO <sub>x</sub> |
| CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub> | 9 ± 2                          | 32 ± 2                          |
| Acetona                             | 10 ± 2                         | 34 ± 2                          |
| <b>promedio</b>                     | <b>10 ± 2</b>                  | <b>33 ± 6</b>                   |
| HC(O)H                              | 3,3 ± 0,7                      | 10 ± 2                          |
| Formaldehído                        | 3,8 ± 0,7                      | 9 ± 2                           |
| <b>promedio</b>                     | <b>3,6 ± 0,7</b>               | <b>10 ± 2</b>                   |
| CO                                  |                                |                                 |
| Monóxido de carbono                 | ----                           | ----                            |

Los gráficos de obtenidos de los productos acetona y formaldehído en función del canfeno consumido presenta una linealidad razonable. Por otra parte, el formaldehído puede consumirse a través de reacciones secundarias debido a la reacción con radicales OH en el sistema de reacción. Por lo tanto, para estimar la pérdida de formaldehído debido a la reacción con radicales OH se empleó el método de corrección de Tuazón y colab. (1986). El valor de la constante de velocidad para la reacción formaldehído-OH recomendado por la IUPAC a 298 K es  $8,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . El consumo de formaldehído calculado debido a la reacción secundaria en el sistema de reacción fue menor al 1% en todos los casos, por lo tanto, no se aplicó ninguna corrección a los rendimientos obtenidos de este producto.

La formación de la acetona como producto de la reacción de canfeno con radicales OH en ausencia de NO<sub>x</sub> fue de (10 ± 2) %, mientras que, el rendimiento en presencia de NO<sub>x</sub> fue de (33 ± 6) %, se observa que en presencia de NO<sub>x</sub> el rendimiento este producto presenta un realce en un factor de 3 con respecto al rendimiento en ausencia de NO<sub>x</sub>.

La formación de acetona en la reacción estudiada es esperada, ya que el canfeno posee el grupo -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Reissell y colab. (1999) en su estudio de la reacción de radicales OH con canfeno, llevados a cabo en una cámara de teflón a (298 ± 2) K y 740 Torr en presencia de NO<sub>x</sub> usando CG-FID y CG-EM para el análisis de los productos, obtuvieron un rendimiento de formación de (39 ± 5) %. El rendimiento de acetona obtenida por estos autores está en un muy buen acuerdo, dentro de los errores experimentales, con el rendimiento obtenido en este trabajo en presencia de NO<sub>x</sub>. Hakola y colab. (1994) han estudiado la reacción de radicales OH con canfeno en un

intento por identificar y cuantificar los productos de reacción carbonílicos de alto peso molecular. Estos autores realizaron los experimentos en una cámara de teflón a  $(297 \pm 2)$  K y 740 Torr de presión total de aire en presencia de  $\text{NO}_x$ , donde los productos fueron identificados por CG-EM y CG-FTIR y cuantificados por CG-FID. Estos autores establecieron que los rendimientos de canfenilona (3,3-dimetilbicyclo[2.2.1]heptan-2-ona) y 6,6-dimetil-2,5-metileno-3-caprolactona (4,4-dimetil-3-oxabicyclo[3.2.1]octan-2-ona) son ambos menores a 2%, por lo tanto, la formación de estos productos se considera despreciable.

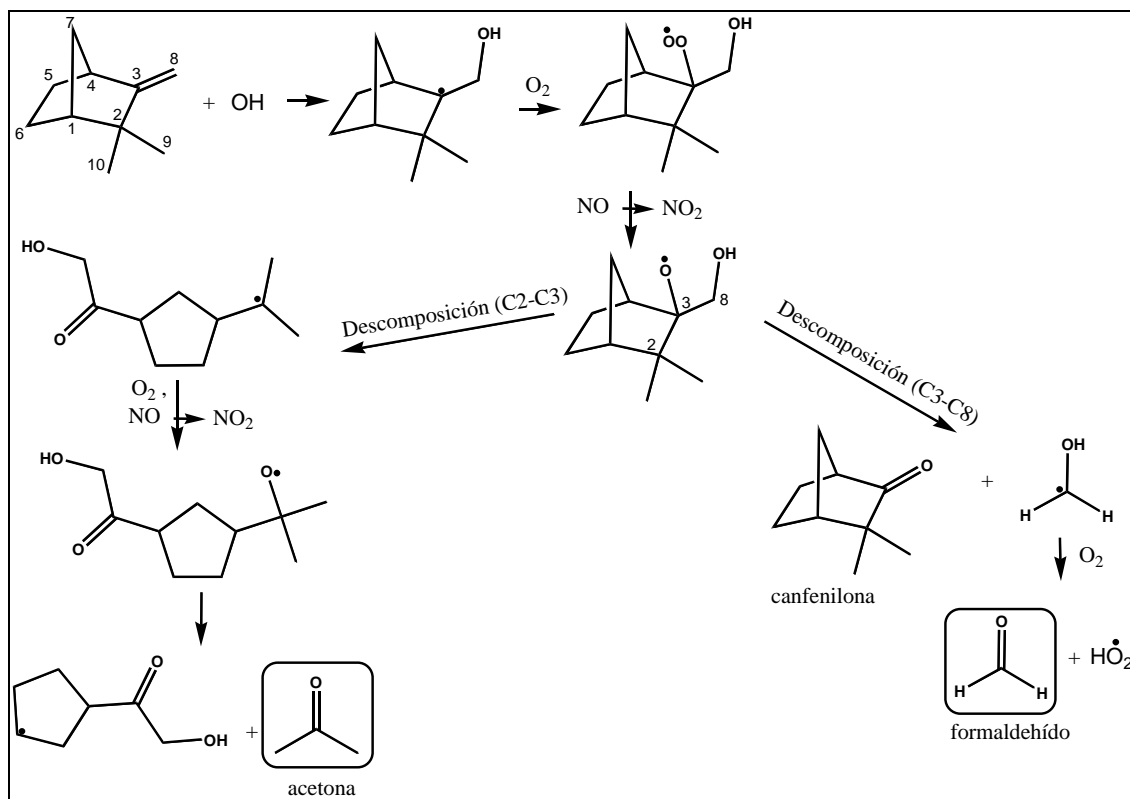
En cuanto al otro producto de reacción identificado, formaldehído, el rendimiento obtenido en este trabajo fue de  $(3,6 \pm 0,7)\%$  y  $(10 \pm 2)\%$  en ausencia y presencia de  $\text{NO}_x$ , respectivamente. En la literatura no se ha informado previamente el rendimiento del formaldehído para la reacción de canfeno con radicales OH. Sin embargo, es importante resaltar que los rendimientos del formaldehído y de la acetona solo constituyen una pequeña fracción del total del carbono inicial.

La estructura del canfeno es un bicyclo con un doble enlace exocíclico del tipo  $>\text{C}=\text{CH}_2$ . La reacción de radicales OH con canfeno se inicia con la adición del radical OH al doble enlace para formar un radical hidroxialquilo. La adición de los radicales OH puede llevarse a cabo en cualquiera de los dos átomos de carbono del doble enlace, sin embargo, según Reissell y colab. (1999) y Orlando y colab. (2000) la adición de los radicales OH al carbono terminal del doble enlace es el más favorable. Bajo las condiciones experimentales empleadas en este trabajo, los radicales hidroxialquilos rápidamente reaccionarán con  $\text{O}_2$  para formar los radicales hidroxialquilperoxilos. Cuando la reacción es llevada a cabo en ausencia de  $\text{NO}_x$ , estos radicales hidroxiperoxilos reaccionarán consigo mismos o con otros radicales peroxilos para formar principalmente radicales hidroxialcoxilos, aunque también es posible la reacción a través de canales moleculares (Lightfoot y colab., 1992; Orlando y Tyndall, 2012).

La conversión de los radicales hidroxialquilperoxilos a hidroxialcoxilos es favorecida en presencia de NO sobre la reacción peroxi-peroxi, además, es importante tener en cuenta que en presencia de NO, la formación de hidroxialquilnitratos también es posible. Los radicales hidroxialcoxilos pueden descomponerse o reaccionar con  $\text{O}_2$  para formar diversos productos polifuncionales.



Un mecanismo simplificado para la reacción iniciada por la adición del radical OH al átomo de carbono terminal del doble enlace en la estructura del canfeno, carbono indicado como C8, se presenta en la Figura 6.43.



**Figura 6.43.** Mecanismo propuesto simplificado para la reacción de canfeno con radicales OH, adición del radical OH al C8. (En recuadro los productos de reacción identificados).

Como se mencionó previamente, la adición genera un radical hidroxialquílico, el cual adiciona rápidamente una molécula de  $O_2$  formando un radical hidroxialquilperoxilo. El radical hidroxialquilperoxilo reacciona con otros radicales peroxilos o con NO para formar principalmente radicales hidroxialcoxilos. Estos radicales hidroxialcoxilos pueden descomponerse por la escisión de los enlaces C2–C3 y C3–C8 (véase Figura 6.43). La descomposición de los radicales hidroxialcoxilos por escisión del enlace C3–C8 resultará en la formación de canfenilona y del radical  $H_2C\cdot(OH)$ , el cual puede reaccionar con una molécula de  $O_2$  para formar formaldehído y el radical  $HO_2\cdot$ . El bajo rendimiento obtenido en este trabajo para el formaldehído indica estimativamente que la escisión del enlace C3–C8 es una vía de reacción de menor importancia que la escisión de enlaces C2–C3 y C3–C4 (esta última escisión no se muestra en el mecanismo, ya que no conduce a la formación primaria de los

productos identificados). Esto también implica que el rendimiento de formación de la canfenilona debería ser bajo y esto ha sido observado en el resultado experimental de Hakola y colab. (1994). Reissell y colab. (1999) han observado en su estudio de reacción de radicales OH con canfeno que la ruptura del enlace C2–C3 está termodinámicamente favorecida y Orlando y colab. (1994) en su estudio de la reacción de radicales OH con  $\beta$ -pineno han sugerido que la liberación de energía de la tensión del anillo de la estructura bicíclica a través de la ruptura del enlace C–C es un proceso favorable.

La descomposición a través de la ruptura del enlace C2–C3 abre la estructura bicíclica del canfeno formando un anillo de cinco miembros con un sustituyente alquílico, donde el radical está centrado en un carbono terciario del grupo  $[-C\cdot(CH_3)_2]$ . La adición de  $O_2$  al mismo y seguido por la reacción con NO o con otros peróxidos llevarán a la formación de un alcoxilo, el cual puede descomponerse para formar acetona y un radical cíclico de cinco miembros como co-producto. Los radicales alcoxilos pueden alternativamente eliminar un grupo metilo y formar un compuesto carbonílico (vía que no se muestra en el mecanismo), donde subsiguientes reacciones de los radicales metilo formarían formaldehído y dado que el rendimiento obtenido de este compuesto carbonílico es bajo, en las condiciones experimentales de este trabajo, esta vía de reacción puede considerarse de menor importancia. Por otra parte, el mecanismo propuesto para la adición del radical OH al C3 del doble enlace en la estructura del canfeno se muestra en la Figura 6.44. El radical hidroxialquílico formado a través de dicha adición reaccionará del mismo modo anteriormente mencionado para los radicales hidroxialquílicos para formar un radical hidroxialcoxilo.

Estos radicales hidroxialcoxilos pueden reaccionar con una molécula de  $O_2$  para formar un compuesto 1,2-hidroxicarbonílico y un radical  $HO_2\cdot$  (no presentado en la Figura 6.44) o se descompone a través de la escisión del enlace C3–C8 para formar formaldehído y un radical cíclico hidroxialquílico como se muestra en la Figura 6.44. La acetona puede formarse en subsiguientes reacciones del radical con  $O_2$  y NO. Sin embargo, para esta vía nuevamente el bajo rendimiento de formaldehído obtenido en este trabajo apoya que la adición del radical OH al átomo de C3 del doble enlace en el canfeno es una vía de menor importancia. Por otra parte, en los espectros residuales de las Figuras 6.37 y 6.38 se observan las bandas de absorción debido al estiramiento del grupo carbonilo (región  $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ) y de los estiramientos C–H (región

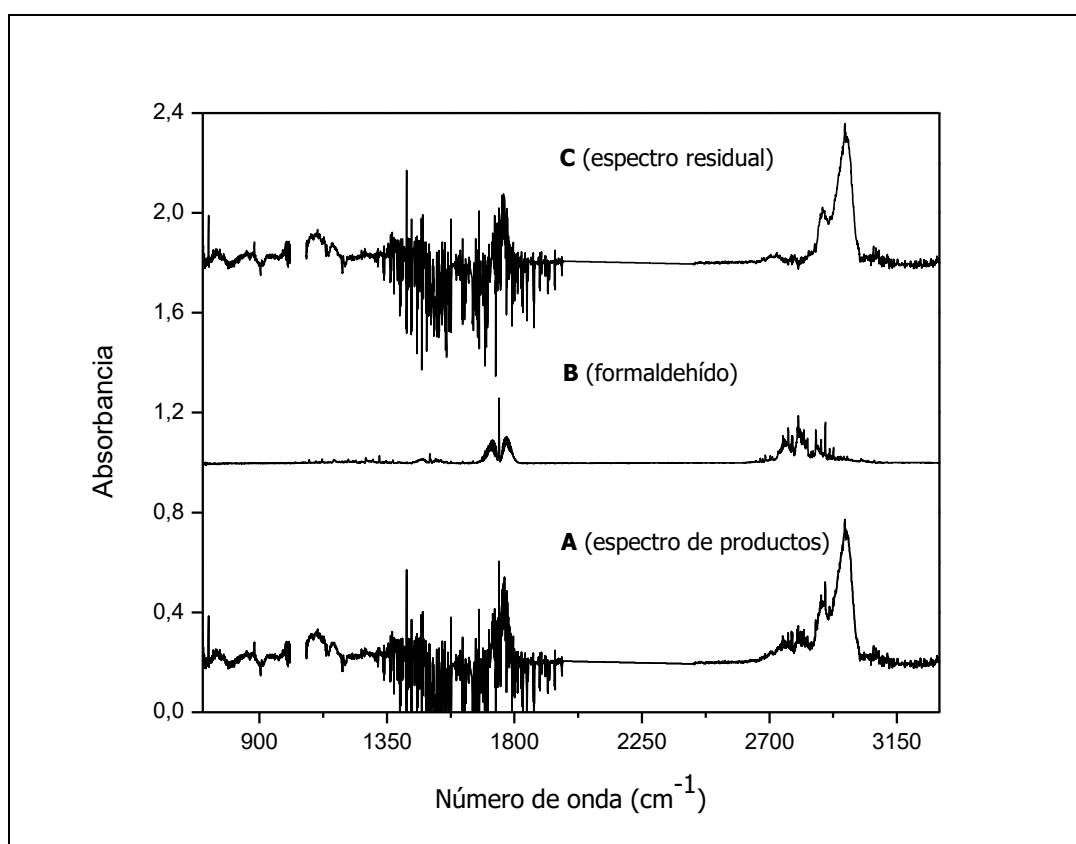
The diagram illustrates the degradation pathways of 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-decalin-1-ol. The scheme shows the following steps:

- 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-decalin-1-ol reacts with  $\text{OH}$  to form a radical.
- The radical reacts with  $\text{O}_2$  to form a peroxy radical.
- The peroxy radical reacts with  $\text{NO}$  to form a nitro compound.
- The nitro compound undergoes decomposition (C3-C8) to form formaldehyde and a radical.
- The radical reacts with  $\text{O}_2$  to form a peroxy radical.
- The peroxy radical reacts with  $\text{NO}$  to form a nitro compound.
- The nitro compound undergoes decomposition (C3-C8) to form acetone and a radical.
- The radical reacts with  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}$  to form a nitro compound.

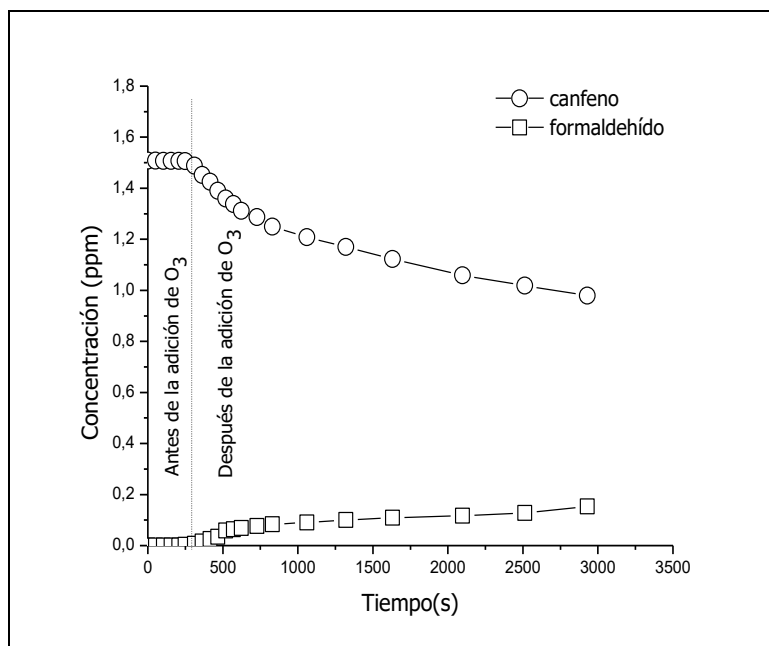
En resumen, la reacción del radical OH con canfeno procede principalmente a través de la adición del radical OH al carbono terminal del doble enlace (C8). La descomposición del radical intermediario hidroxialcoxilo a través de la escisión del enlace C2–C3 está más favorecida que la escisión del enlace C3–C8. Sin embargo, la magnitud de los rendimientos de los productos de reacción acetona y formaldehído obtenidos en presencia de NO sugiere que una fracción considerable de la reacción se llevará a cabo a través de la escisión del enlace C3–C4, la cual como en la escisión del enlace C2–C3 también abrirá la estructura del biciclo. Luego, subsiguientes reacciones del radical resultante debido a la escisión del enlace C3–C4 se espera que resulte en la formación de los productos multifuncionales.

Los productos identificados se presentan en la Figura 6.45. En el panel A se muestra el espectro infrarrojo de productos de la mezcla canfeno/O<sub>3</sub>/aire después de la reacción con ozono y de la sustracción del canfeno residual, en el panel B se presenta el

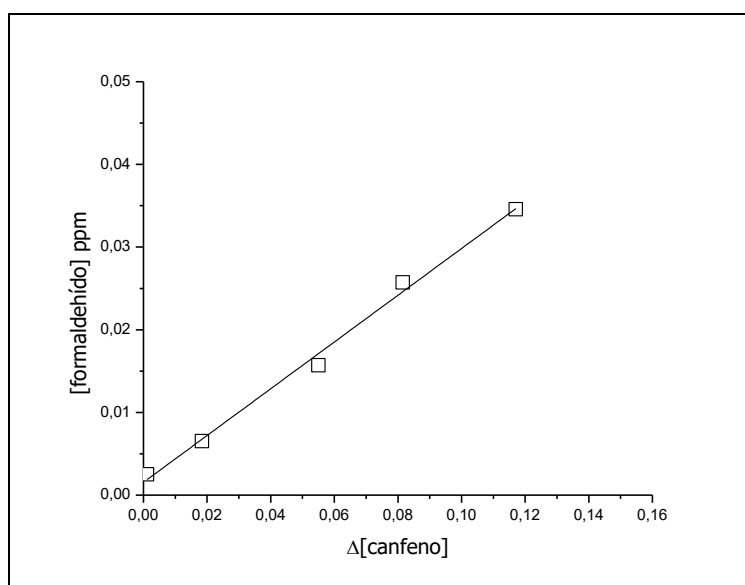
espectro infrarrojo de referencia del formaldehído y en el panel C, se muestra el espectro de productos residuales obtenidos después de la sustracción del formaldehído al espectro del panel A. El único producto identificado debido a la ozonólisis de canfeno fue formaldehído. El gráfico de concentración de canfeno y de formaldehído con respecto al tiempo, véase Figura 6.46. En la Figura 6.47, se presenta el gráfico de rendimiento de formaldehído para la reacción en estudio. Se observa una linealidad razonable indicando la formación primaria de este producto. En la Tabla 6.17 se presenta el rendimiento de formaldehído obtenido del ajuste lineal del gráfico de rendimiento.



**Figura 6.45.** El panel A se muestra el espectro infrarrojo de productos de la mezcla de reacción canfeno/O<sub>3</sub>/aire después de la sustracción del canfeno residual. En el panel B se muestra el espectro infrarrojo de referencia del formaldehído. En el panel C se muestra el espectro infrarrojo residual después de la sustracción del formaldehído al espectro del panel A



**Figura 6.46.** Gráfico del perfil de concentración de canfeno y de formaldehído en función del tiempo de reacción obtenido de la mezcla de reacción canfeno/ $O_3$ /aire



**Figura 6.47.** Gráfico de la concentración de formaldehído en función de la concentración de canfeno consumido obtenido de la mezcla de reacción canfeno/ $O_3$ /aire.

**Tabla 6.17.** Rendimientos de formación del producto de oxidación identificado para la reacción de moléculas de  $O_3$  con canfeno a 298K y  $(750 \pm 10)$  Torr de aire.

| Producto identificado | Rendimiento (%)<br>(en ausencia de $NO_x$ ) |
|-----------------------|---|
| HC(O)H                | $28 \pm 6$                                  |
| Formaldehído          | $29 \pm 6$                                  |
| <b>Promedio</b>       | <b><math>29 \pm 6</math></b>                |

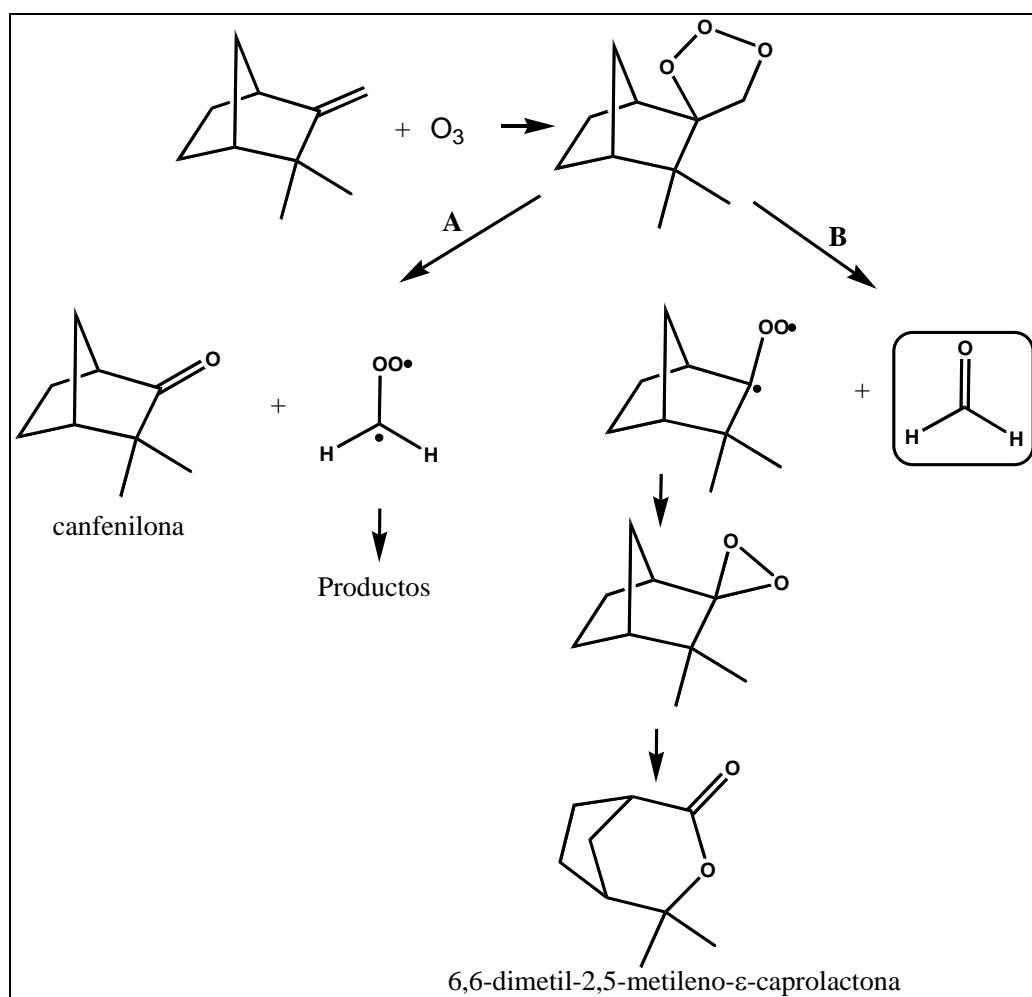
El rendimiento de formaldehído como producto de reacción de la ozonólisis de compuestos mono- o bicíclicos con un doble enlace exocíclico no se ha informado previamente en literatura. Sin embargo, se pueden obtener los rendimientos de este producto debido a la ozonólisis de alquenos acíclicos con estructura  $R_1R_2C=CH_2$  ( $R$ =grupo alquilo), la fragmentación del ozónido primario de este tipo de alquenos está favorecida a la formación del intermediario de Criegee más sustituido. Por ejemplo, la producción de  $R_1R_2C\cdot OO\cdot$  y  $HC(O)H$ , con un rendimiento de aproximadamente 70% (Chuong y colab. 2002). Esta observación es completamente opuesta a lo observado en la ozonólisis de canfeno, donde la formación del birradical de Criegee menos sustituido ( $\cdot CH_2OO\cdot$ ) se ve favorecida. En estudios previos de la reacción de ozono con canfeno han sido identificados como productos de reacción los siguientes compuestos: canfenilona, 6,6-dimetil-2,5-metileno-3-caprolactona y el aldehído cuyo grupo funcional se ubica en el carbono exterior de la estructura cíclica (Jay y Stieglitz, 1987, 1989; Hakola y colab., 1994). Jay y Stieglitz (1989) han estudiado la reacción de ozonólisis de canfeno en ausencia y presencia de  $SO_2$  a  $40^\circ C$  en una celda de reacción utilizando CG-EM para el análisis de los productos. Estos autores encontraron que los productos canfenilona y 6,6-dimetil-2,5-metileno-3-caprolactona se formaban en una relación 1:1 en ausencia de  $SO_2$ , pero en presencia de 0,4 mg de  $SO_2$ , la relación entre estos productos cambiaba a 8:1. Por lo tanto, los autores demostraron que los birradicales de Criegee participaban en la oxidación de  $SO_2$  ya que la formación de canfenilona aumentaba debido a que el birradical bicíclico en presencia de  $SO_2$  favorece la formación de este producto por sobre la lactona.

Por otra parte, Hakola y colab. (1994) han estudiado la reacción de ozono con canfeno a 297 K y 740 Torr de presión total. En este estudio los autores han obtenido los rendimientos para los productos canfenilona y 6,6-dimetil-2,5-metileno-3-caprolactona de  $(36 \pm 6) \%$  y  $(20 \pm 3) \%$ , respectivamente. Los experimentos fueron llevados a cabo usando una cámara de teflón y CG-EM y CG-FTIR para la identificación de los productos y CG-FID para la cuantificación de los mismos. Además, Oliveira y Bauerfeldt (2012) han realizado un estudio computacional sobre la reacción de ozono con canfeno, el modelo químico empleado por estos autores predice que los rendimientos de formación de canfenilona y 6,6-dimetil-2,5-metileno-3-caprolactona son 58% y 42%, respectivamente.

La molécula de  $O_3$  reacciona con los compuestos insaturados a través de una 1,3-clico adición al doble enlace para formar un aducto 1,2,3-trioxolano conocido como ozónido primario. Este aducto se fragmenta a través de las rupturas de uno de los enlaces O–O y del enlace C–C. Dependiendo de cuál de los enlaces O–O se rompa se formarán dos pares de productos, los cuales consisten en un compuesto carbonilo y un birradical excitado conocido como birradical de Criegee. Subsecuentes reacciones de los birradicales de Criegee llevarán a la formación de diversos compuestos.

El mecanismo propuesto para la ozonólisis de canfeno se presenta en la Figura 6.48. La adición del  $O_3$  ocurre en el doble enlace de la estructura del canfeno formándose de esta manera el ozónido primario, el cual puede descomponerse a través de dos vías indicadas como A y B, respectivamente (véase Figura 6.48). La descomposición del ozónido primario a través de la vía A conducirá a la formación de canfenilona y el birradical  $\cdot CH_2OO\cdot$ , mientras que la descomposición del ozónido a través de la vía B generará formaldehído y el birradical bicíclico cuya estructura se muestra en la Figura 6.48. Jay y Stieglitz (1987, 1989) han propuesto que el birradical bicíclico puede formar un dioxirano como intermediario y cuyo reordenamiento formará la lactona 6,6-dimetil-2,5-metileno-3-caprolactona. Este mecanismo se muestra en la vía B de la Figura 6.48.

Considerando que la suma de los carbonilos primarios formados a través de las dos vías de descomposición del ozónido primario debiera ser la unidad, se realiza la siguiente observación. Asumiendo que la formación de formaldehído (29 %) proviene netamente de la ruptura del ozónido primario, entonces, la vía de reacción más favorable sería la descomposición que conduce a la producción del birradical menos sustituido [ $\cdot CH_2OO\cdot$ ] en aproximadamente 70%, vía A en la Figura 6.48. Si bien la reacción de ozonólisis de canfeno generará radicales OH (pero con bajo rendimiento,  $\leq 0,18$  (Calvert y colab. 2015)), y que el rendimiento de formaldehído en la reacción OH + canfeno, en ausencia de  $NO_x$ , también es bajo (sección 6.2.4), es razonable la sugerencia de la descomposición más favorable del ozónido a través de la vía A. En el espectro residual de la Figura 6.45 se observan las bandas de absorción debido al estiramiento del grupo carbonilo (región  $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ) y de los estiramientos C–H (región  $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ ) que podrían corresponder a la canfenilona o a la lactona propuestos en el mecanismo, sin embargo, debido a la falta de espectros IR de referencia no es posible afirmar la formación de estos productos en este trabajo.



**Figura 6.48.** Mecanismo simplificado propuesto para la reacción de ozonólisis de canfeno a través de la adición del  $O_3$  al doble enlace del monoterpreno, en recuadro se muestra el producto identificado.

Independientemente de la fuente de formaldehído, el rendimiento del mismo para la reacción de ozonólisis representa un límite superior para la fracción de ozonólisis que procede a través de la vía B en la Figura 6.48. Hakola y colab. (1994) obtuvieron un rendimiento de 20% para la lactona 6,6-dimetil-2,5-metileno-3-caprolactona, el cual también es un indicativo de que la vía de formación del birradical bicíclico (vía B, Figura 6.48) tampoco es la vía dominante para la ruptura del enlace O–O del ozónido primario. El rendimiento de canfenilona de  $(36 \pm 6\%)$  obtenido por Hakola y colab. (1994) es mucho menor que la aproximación del 70% estimado en este trabajo para la ruptura del enlace O–O del ozónido primario a través de la vía A (Figura 6.48). De hecho, combinando este rendimiento de canfenilona y el rendimiento del formaldehído obtenido solo suman un rendimiento de aproximadamente 66% para los productos carbonílicos primarios provenientes de la fragmentación del ozónido



primario. Por lo tanto, la discusión presentada indicaría que, asumiendo que la estimación sobre la fragmentación del ozónido primario obtenido en este trabajo es correcta, entonces, se ha subestimado el rendimiento del compuesto canfenilona en el trabajo de Hakola y colab. (1994) o existe otra posible vía de fragmentación a parte de la que conduce a la formación de canfenilona.

### 6.3. Bibliografía

Atkinson, R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and Alkenes. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, 26, 215–290

Atkinson, R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 69–201

Atkinson, R. y Arey, J. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 2, S197–S219

Atkinson, R.; Aschmann, S. M. y Arey, J. Rate constants for the gas-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub> with sabinene and camphene at 296 ± 2 K. *Atmos. Environ. Part A* **1990b**, 24, 10, 2647–2654

Atkinson, R.; Aschmann, S.M. y Carter, W.P. Effects of ring strain on gas-phase rate constants. 2. OH radical reactions with cycloalkenes. *Int. J. Chem. Kinet.* **1983**, 15, 1161–1177

Atkinson, R.; Aschmann, S. M. y Pitts, J. N. Jr. Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of monoterpenes at 294 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1986**, 18, 287–299

Atkinson, R; Aschmann, S. M.; Fitz, D. R.; Winer, A. M. y Pitts, J. N. Jr. Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with selected organics at 296 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1982a**, 14, 13–18

Atkinson, R.; Hasegawa, D. y Aschmann, S. M. Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes and related compounds at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1990a**, 22, 871–887

Atkinson, R; Winer, A. M. y Pitts, J. N. Jr. Rate constants for the gas phase reactions of O<sub>3</sub> with the natural hydrocarbons isoprene and α- and β-pinene. *Atmos. Environ.* **1982b**, 16, 1017–1020

Blanco, M. B.; Bejan, I.; Barnes, I.; Wiesen, P. y Teruel, M. A. Temperature-dependent rate coefficients for the reactions of Cl atoms with methyl methacrylate, methyl acrylate and butyl methacrylate at atmospheric pressure. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 5996–6002

- Böge, O.; Mutzel, A.; Iinuma, Y.; Yli-Pirilä, P.; Kahnt, A.; Joutsensaari, J. y Herrmann, H. Gas-phase products and secondary organic aerosol formation from the ozonolysis and photooxidation of myrcene. *Atmos. Environ.* **2013**, 79, 553–560
- Böge, O.; Mutzel, A.; Iinuma, Y. y Herrmann, H. On the formation of hydroxyacetone in the ozonolysis of terpenes. *Geophys. Res. Abstr.* **2014**, 16, EGU2014–5265
- Calogirou, A. *Oxidation of biogenic hydrocarbons (terpenes) under tropospheric conditions*. Ph.D. Thesis. The Technical University of Munich, Germany, **1997**
- Calogirou, A.; Larsen, B. R. y Kotzias, D. Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 1423–1439
- Calvert, J.G.; Atkinson, R.; Kerr, J.A.; Madronich, S.; Moorgat, G.K.; Wallington, T.J. y Yarwood, G. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Alkenes*. Oxford University Press, Oxford. **2000**
- Calvert, J.G.; Orlando, J.J.; Stockwell, W.R. y Wallington, T.J. *The Mechanisms of Reactions Influencing Atmospheric Ozone*. Oxford University Press, Oxford. **2015**
- Chuong, B.; Davis, M.; Edwards, M. y Stevens, P. S. Measurements of the kinetics of the OH +  $\alpha$ -Pinene and OH +  $\beta$ -Pinene reactions at low pressure *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, 34, 300–308
- Corchnoy, S. B. y Atkinson, R. Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals with 2-carene, 1,8-cineole, *p*-cymene, and terpinolene. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 10, 1497–1502
- Ezell, M. J.; Wang, W.; Ezell, A. A.; Soskin, G. y Finlayson-Pitts, B. J. Kinetics of reactions of chlorine atoms with a series of alkenes at 1 atm and 298 K: structure and reactivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 5813–5820
- Finlayson-Pitts, B.; Keoshian, C. J.; Buehler, B. y Ezell, A. A. Kinetics of reaction of chlorine atoms with some biogenic organics. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, 31, 491–499.
- Finlayson-Pitts, B. J. y Pitts, J. N., Jr. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, New York, **2000**
- Gaffney, J. S. y Levine, S. Z. Predicting gas phase organic molecule reaction rates using linear free-energy correlations. I. O(<sup>3</sup>P) and OH addition and abstraction reactions. *Int. J. Chem. Kinet.* **1979**, 11, 1197–1209
- Gill, K. J y Hites, R. A. Rate constants for the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with isoprene,  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene, and limonene as a function of temperature. *J. Phys. Chem. A*. **2002**, 106, 2538–2544
- Grimsrud, E.P.; Westberg, H. H. y Rasmussen, R. A. Atmospheric reactivity of monoterpene hydrocarbons, NO<sub>x</sub> photooxidation and ozonolysis. *Int. J. Chem. Kinet., Symp. 1* (Chemical Kinetics Data for the Lower and Upper Atmosphere), **1975**, 183–195

Grosjean, D. y Williams II, E. L. Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships. Unsaturated aliphatics. *Atmos. Environ.* **1992**, 26, 1395–1405

Grosjean, D; Williams II, E. L.; Grosjean, E.; Andino, J. M. y Seinfeld, J. H. Atmospheric oxidation of biogenic hydrocarbons: reaction of ozone with  $\beta$ -pinene, D-limonene and *trans*-caryophyllene. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 13, 2754–2758

Hakola, H.; Arey, J., Aschmann, S. M. y Atkinson, R. Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes. *J. Atmos. Chem.* **1994**, 18, 75–102

Horie, O. y Moortgat, G. K. Gas-phase ozonolysis of alkenes. Recent advances in mechanistic investigations. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 387–396

IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation. <http://iupac.pole-ether.fr>. (2007)

Jay, K y Stieglitz, L. Gas phase ozonolysis of camphene in the presence of SO<sub>2</sub>. *Atmos. Environ.* **1989**, 23, 6, 121–1221

Jay, K. y Stieglitz, L. Product analysis of the chemical/photochemical conversion of monoterpenes with airborne pollutants (O<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>). Air Pollution and Ecosystems Proceedings of an International Symposium. **1987**, France. 18-22 May. 542–547

Johnson, D.; Rickard, A. R.; McGill, C. D. y Marston, G. The influence of orbital asymmetry on the kinetics of the gas-phase reactions of ozone with unsaturated compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 323–328

Khamaganov, V. G. y Hites, R. Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with isoprene,  $\alpha$ - and  $\beta$ -Pinene, and limonene as a function of temperature. *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, 815–822

Kim, D.; Stevens, P.S. y Hites, A. Rate constants for the gas-phase reactions of OH and O<sub>3</sub> with  $\beta$ -ocimene,  $\beta$ -myrcene and  $\alpha$ - and  $\beta$ -farnesene as a function of temperature. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 500–506

King, M.D.; Canosa-Mas, C.E. y Wayne, R.P. A structure-activity relationship (SAR) for predicting rate constants for the reaction of NO<sub>3</sub>, OH and O<sub>3</sub> with monoalkenes and conjugated dienes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 2239–2246

Kleindienst, T. E.; Harris, G. W. y Pitts JR., J. Rates and temperature dependences of the reaction of OH with isoprene, its oxidation products, and selected terpenes. *Environ. Sci. Technol.* **1982**, 16, 844–846

Kwok, E. S. C. y Atkinson, R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update. *Atmos. Environ.* **1995**, 29, 1685–1695

Lightfoot, P. D.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Destriau, M.; Hayman, G. D.; Jenkin, M. E.; Moortgat, G. K. y Zabel, F. Organic peroxy radicals: kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry. *Atmos. Environ. Part A*. **1992**, 26, 1805–1964

Martínez, R.I. y Herrón, J.T. Stopped-flow studies of the mechanisms of ozone-alkene reactions in the gas phase: tetramethylethylene. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 946–953

McGillen, M.R.; Carey, T.J.; Archibald, A.T.; Wenger, J.C.; Shallcross, D.E.; Carl, J. y Percival, C.J. Structure eactivity relationship (SAR) for the gas-phase ozonolysis of aliphatic alkenes and dialkenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1757–1768

Montenegro, A.; Ishibashi, J. S. A.; Lam, P. y Li, Z. Kinetics study of reactions of  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene with hydroxyl radical at 1–8 Torr and 240 –340 K using the Relative Rate/Discharge Flow/Mass Spectrometry Method. *J. Phys. Chem. A*. **2012**, 116, 12096– 12103

Niki, H.; Maker, P.D.; Savage, C.M.; Breitenbach, L.P. y Hurley, M.D. FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylethylene. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 4, 941–946

NIST Chemical Kinetics Database. Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version). <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>

Nolting, F.; Behnke, W. y Zetzsch, C. A smog chamber for studies of the reactions of terpenes and alkanes with ozone and OH. *J. Atmos. Chem.* **1988**, 6, 47–59

Oliveira, R. C. de M. y G. F. Bauerfeldt, G. F. Thermochemical analysis and kinetics aspects for a chemical model for camphene ozonolysis. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 134306

Oliveira, R. C. de M. y Bauerfeldt, G. F. Ozonolysis Reactions of Monoterpenes: A Variational Transition State Investigation. *J. Phys. Chem. A*. **2015**, 119, 2802–2812

Orlando, J. J.; Nozière, B.; Tyndall, G.; Orzechowska, G. E.; Paulson, S. E. y Rudich, Y. Product studies of the OH- and ozone-initiated oxidation of some monoterpenes. *J. Geophys. Res.* **2000**, 105, D9, 11561–11572

Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Apel, E. C.; Riemer, D. D. y Paulson, S. E. Rate coefficients and mechanisms of the reaction of Cl-atoms with a series of unsaturated hydrocarbons under atmospheric conditions. *Int. J. Chem. Kinet.* **2003**, 35, 334–353

Orlando, J. J. y Tyndall, G. S. Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: An overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 6294–317

Peeters, J.; Boullart, W.; Pultau, V.; Vandenberg, S. y Vereecken, L. Structure-activity relationship for the addition of OH to (poly)alkenes: Site-specific and total rate constants. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 1618–1631

Reissell, A.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R. y Arey, J. Products of the OH radical- and O<sub>3</sub>-initiated reactions of myrcene and ocimene. *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, D12, 4138

Reissell, A.; Harry, C.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R. y Arey, J. Formation of acetone from the OH radical- and O<sub>3</sub>-initiated reactions of a series of monoterpenes. *J. Geophys. Res.* **1999**, *104*, D11, 13869–13879

Ruppert, L.; Becker, K.H.; Noziere, B. y Spittler, M. Development of monoterpene oxidation mechanisms: results from laboratory and smog chamber studies. *Trans. Ecol. Environ.* **1999**, *28*, 63–68

Sharma, A.; Pushpa, K. K.; Dhanya, S. Naik, P. D. y Bajaj, P. N. Rate coefficients and products for gas-phase reactions of chlorine atoms with cyclic unsaturated hydrocarbons at 298 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **2010**, *42*, 98–105

Shu, Y. y Atkinson, R. Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes and OH radical formation from the O<sub>3</sub> reactions with sesquiterpenes at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kin.* **1994**, *26*, 1193–1205

Stutz, J.; Ezell, M. J.; Ezell, A. A. y Finlayson-Pitts, B. J. Rate Constants and kinetic isotope effects in the reactions of atomic chlorine with *n*-butane and simple alkenes at room temperature. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 8510–8519

Timerghazin, Q. K. y Ariya, P. A. Kinetics of the gas-phase reaction of atomic chlorine with selected monoterpenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3981–3986

Tuazón, E. C.; Mac Leod, H.; Atkinson, R. y Carter, W. P. L.  $\alpha$ -Dicarbonyl yields from NO<sub>x</sub>-air photooxidations of a series of aromatic hydrocarbons in air. *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 383–387

Tuazón, E. C.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. Products of the gas-phase reactions of a series of methyl-substituted ethenes with the OH radical. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2106–2112

Witter, M.; Berndt, T.; Böge, O.; Stratmann, F. y Heintzenberg, J. Gas-Phase ozonolysis: rate coefficients for a series of terpenes and rate coefficients and OH yields for 2-methyl-2-butene and 2,3-dimethyl-2-butene. *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, *34*, 394–403

## **CAPÍTULO 7**

### **Resultados y discusión:**

### **Reacciones de COVs polifuncionales con moléculas de O<sub>3</sub>, radicales OH y átomos de Cl**

## 7. Resultados y discusión: Reacciones de COVs polifuncionales con moléculas de O<sub>3</sub>, radicales OH y átomos de Cl

En este capítulo se presentarán los resultados de los estudios cinéticos para las reacciones de los compuestos polifuncionales (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal con moléculas de O<sub>3</sub>, las reacciones de acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona con radicales OH y átomos de Cl, respectivamente. Además, se presentarán los resultados de la distribución de productos para las reacciones de ozonólisis de los aldehídos (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal.

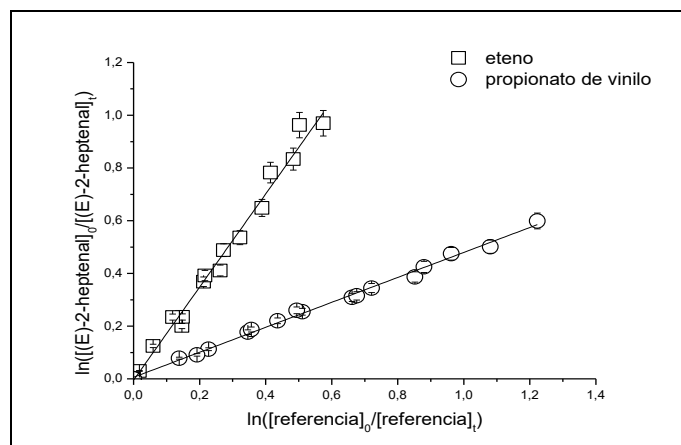
### 7.1. C7–C9 alquenes ((*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal)

#### 7.1.1. Estudio cinético de las reacciones de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal con moléculas de O<sub>3</sub> a 298 K

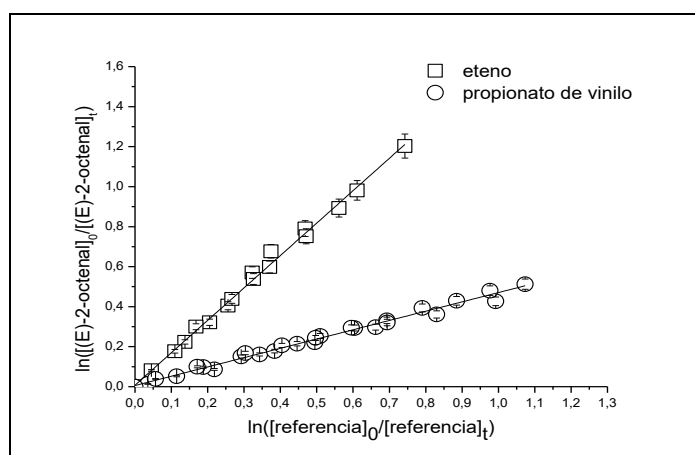
Las constantes de velocidad para las reacciones de (*E*)-2-heptenal y (*E*)-2-octenal con moléculas de O<sub>3</sub> fueron medidas relativas a eteno y propionato de vinilo a  $(298 \pm 2)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno, mientras que, la constante de velocidad para la reacción de (*E*)-2-nonenal fue medida relativa a eteno y 1,3-butadieno. En las Figuras 7.1, 7.2 y 7.3 se presentan los datos cinéticos obtenidos para cada una de las reacciones de ozonólisis. Se realizaron tres experimentos con cada compuesto de referencia para cada una de las reacciones estudiadas.

En la Tabla 7.1 se presentan las relaciones entre  $k_{\text{aldehído}}/k_{\text{referencia}}$  obtenidas del ajuste lineal de cada gráfico cinético (los gráficos cinéticos por experimento, para cada una de las reacciones estudiadas, se presentan en los anexos A7, A8 y A9, respectivamente) y las constantes de velocidad determinadas para cada uno de los experimentos junto con el valor promedio de todos los resultados.

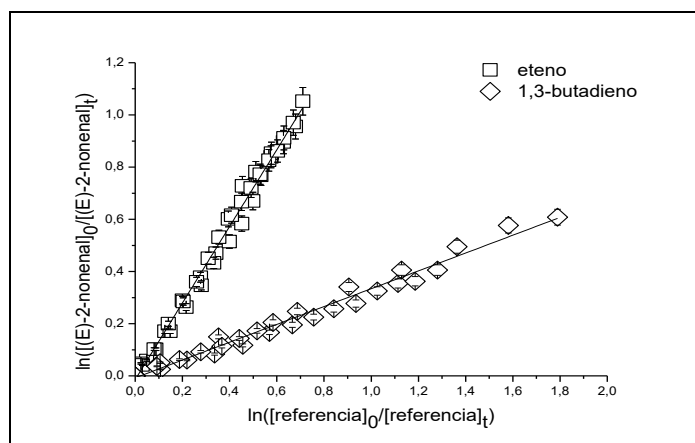
En la Tabla 7.1 se observa un buen acuerdo entre las constantes de velocidad para las reacciones de O<sub>3</sub> con los aldehídos insaturados estudiados utilizando los dos compuestos de referencia y una buena reproducibilidad entre los valores de diferentes experimentos utilizando el mismo compuesto de referencia. Por lo tanto, los valores recomendados de las constantes de velocidad determinadas para cada una de las reacciones estudiadas se informan como un promedio de todas las determinaciones realizadas.



**Figura 7.1.** Gráfico de los datos cinéticos de la reacción de moléculas de  $O_3$  con (*E*)-2-heptenal medidos relativos a eteno y propionato de vinilo ( $298 \pm 2$ ) K y ( $750 \pm 10$ ) Torr.



**Figura 7.2.** Gráfico de los datos cinéticos de la reacción de moléculas de  $O_3$  con (*E*)-2-octenal medidos relativos a eteno y propionato de vinilo ( $298 \pm 2$ ) K y ( $750 \pm 10$ ) Torr.



**Figura 7.3.** Gráfico de los datos cinéticos de la reacción de moléculas de  $O_3$  con (*E*)-2-nonenal medidos relativos a eteno y 1,3-butadieno ( $298 \pm 2$ ) K y ( $750 \pm 10$ ) Torr.



**Tabla 7.1.** Relación de las constantes de velocidad  $k_{\text{aldehído}}/k_{\text{referencia}}$  y constantes de velocidad determinadas para las reacciones de  $\text{O}_3$  con (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal a  $(298 \pm 2)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr.

| Reacciones                             | Compuestos de referencia | $k_{\text{aldehído}}/k_{\text{referencia}}$ | $k_{(\text{O}_3+\text{aldehído})} \times 10^{18}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|--|--------------------------|---|---|
| ( <i>E</i> )-2-heptenal + $\text{O}_3$ | Eteno                    | $1,74 \pm 0,03$                             | $2,4 \pm 0,6$   |
|  | Eteno                    | $1,75 \pm 0,01$                             | $2,4 \pm 0,6$   |
|  | Eteno                    | $1,88 \pm 0,01$                             | $2,6 \pm 0,6$   |
|  | propionato de vinilo     | $0,48 \pm 0,01$                             | $2,6 \pm 0,7$   |
|  | propionato de vinilo     | $0,46 \pm 0,01$                             | $2,4 \pm 0,7$   |
|  | propionato de vinilo     | $0,48 \pm 0,01$                             | $2,5 \pm 0,7$   |
|  | <b>Promedio</b>          |   | <b><math>2,5 \pm 0,7</math></b>   |
| ( <i>E</i> )-2-octenal + $\text{O}_3$  | Eteno                    | $1,63 \pm 0,01$                             | $2,2 \pm 0,5$   |
|  | Eteno                    | $1,77 \pm 0,01$                             | $2,4 \pm 0,6$   |
|  | Eteno                    | $1,59 \pm 0,01$                             | $2,2 \pm 0,5$   |
|  | propionato de vinilo     | $0,43 \pm 0,01$                             | $2,3 \pm 0,6$   |
|  | propionato de vinilo     | $0,48 \pm 0,01$                             | $2,6 \pm 0,7$   |
|  | propionato de vinilo     | $0,47 \pm 0,01$                             | $2,5 \pm 0,7$   |
|  | <b>Promedio</b>          |   | <b><math>2,4 \pm 0,7</math></b>   |
| ( <i>E</i> )-2-nonenal + $\text{O}_3$  | 1,3-butadieno            | $0,32 \pm 0,01$                             | $2,0 \pm 0,5$   |
|  | 1,3-butadieno            | $0,35 \pm 0,02$                             | $2,7 \pm 0,5$   |
|  | 1,3-butadieno            | $0,34 \pm 0,01$                             | $2,1 \pm 0,5$   |
|  | Eteno                    | $1,47 \pm 0,01$                             | $2,0 \pm 0,5$   |
|  | Eteno                    | $1,48 \pm 0,04$                             | $2,0 \pm 0,5$   |
|  | Eteno                    | $1,47 \pm 0,01$                             | $2,0 \pm 0,4$   |
|  | <b>Promedio</b>          |   | <b><math>2,1 \pm 0,5</math></b>   |

Por otra parte, como fue mencionado en el capítulo anterior, las reacciones de ozonólisis producen radicales OH, los cuales pueden interferir con los estudios cinéticos del tipo presentado en este trabajo (Calvert y colab., 2000, 2015). Sin embargo, los experimentos de las reacciones estudiadas se realizaron en ausencia de capturadores de radicales OH debido a las mismas razones presentadas en el capítulo anterior. Se

observó que las constantes de velocidad determinadas en este trabajo para las reacciones estudiadas presentan un buen acuerdo entre los compuestos de referencia utilizados, donde las constantes de velocidad de estas reacciones de referencias son diferentes entre sí, por lo que cualquier interferencia por parte de los radicales OH causaría discrepancias en los valores de las constantes de velocidad de las reacciones en estudio, dado que las mismas no fueron observadas en ninguna de las reacciones estudiadas, se considera que la interferencia debido a los radicales OH no sería muy significativa.

Hasta el momento no existen en literatura valores de constantes de velocidad de ozonólisis con los aldehídos insaturados estudiados, por lo tanto, no es posible una comparación de estos valores con estudios experimentales previos para las mismas reacciones. Sin embargo, resulta útil realizar una comparación de las constantes de velocidad para las reacciones de  $O_3$  con los aldehídos estudiados con estimaciones de las mismas utilizando el modelo de predicción de constantes de velocidad AOPWIN del programa EPI Suite (*Estimation Program Interface*) de la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los EEUU). Este modelo basa la predicción de las constantes de velocidad para COVs con radicales OH y moléculas de  $O_3$  en fase gaseosa en la estructura de dichos COVs. Este modelo predice un valor de constante de velocidad de  $1,82 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para las tres reacciones de ozonólisis de los aldehídos insaturados estudiadas. Así, al comparar este valor estimado con los valores experimentales se obtienen que las constantes de velocidad experimentales son 35, 30 y 13 % mayores que el valor estimado para las reacciones de moléculas de  $O_3$  con (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal, respectivamente. Por otra parte, la similitud entre sí de los valores de las constantes de velocidad experimentales, donde las diferencias están dentro de los límites del error experimental, indicaría que estas constantes de velocidad son independientes de la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Dada la imposibilidad de comparar las constantes de velocidad determinadas en este trabajo para las reacciones de ozonólisis estudiadas con otras determinaciones experimentales para estos mismos compuestos, entonces, estas constantes de velocidad se compararán con la de la ozonólisis de (*E*)-2-hexenal. De esta manera, Atkinson y colab. (1995) han informado un valor de  $k = (2,0 \pm 1,0) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para la ozonólisis de (*E*)-2-hexenal. Esta constante de velocidad es muy similar, dentro de los límites del error experimental, con los valores  $((2,1-2,5) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1})$  de las reacciones de ozonólisis con (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal

determinados en este trabajo. Por lo tanto, esta similitud entre las constantes de velocidad de ozonólisis para aldehídos insaturados con número de carbono  $\geq C6$  apoya la observación previamente realizada indicando que el incremento en la longitud de la cadena alquílica tiene un efecto poco significativo en la magnitud de la donación electrónica al doble enlace.

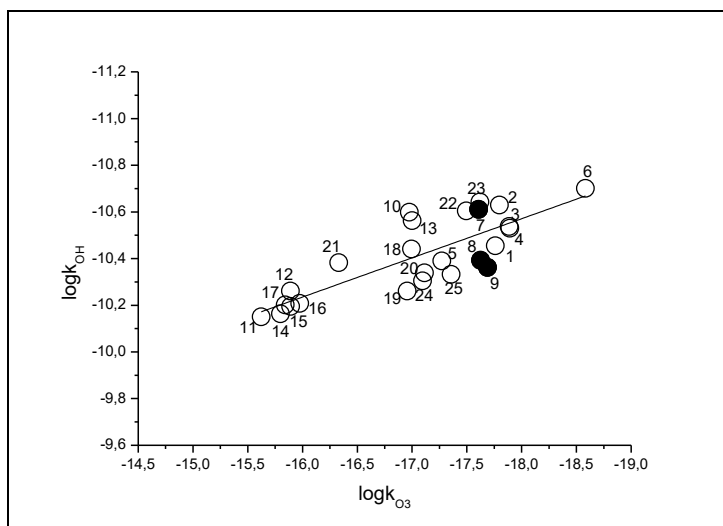
#### 7.1.1.1. Relación de energía libre $k_{OH}$ vs $k_{O_3}$

Las constantes de velocidad para las reacciones de ozonólisis con diferentes COVs insaturados y para las constantes de velocidad de las reacciones de los mismos con radicales OH se presentan en la Tabla 7.2 y la correlación obtenida entre  $k_{OH}$  y  $k_{O_3}$  se muestra en la Figura 7.4.

Se observa una correlación razonable y a partir del ajuste lineal de los datos presentados en la Figura 7.4 se pudo obtener la siguiente expresión (las constantes de velocidad tienen unidades en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ):

$$\log k_{OH} = (0,17 \pm 0,03) \log k_{O_3} - (7,4 \pm 0,5) \quad (r^2=0,6) \quad (\text{Ec. 7.1})$$

Esta correlación puede utilizarse para hacer una estimación razonable de la constante de velocidad de reacción de un determinado COV insaturado con radicales OH o con moléculas de  $O_3$ , dependiendo de cuál de éstas es conocida. Esta correlación permite calcular la constante de reacción desconocida cuando no existan datos experimentales disponibles.



**Figura 7.4.** Gráfico de energía libre de  $\log k_{OH}$  versus  $\log k_{O_3}$  a 298 K para una serie de compuestos orgánicos volátiles insaturados. Los números corresponden a los compuestos indicados en la Tabla 7.2 y los círculos negros a los aldehídos (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal estudiados en este trabajo.

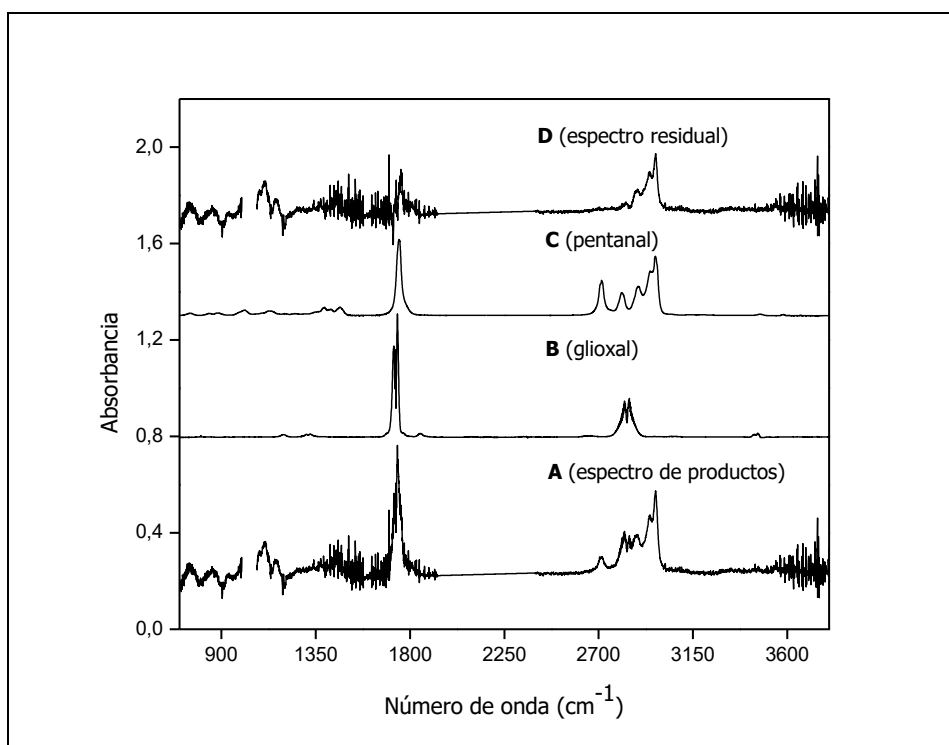
**Tabla 7.2.** Constantes de velocidad de reacciones de oxidación de una serie de COVs insaturados iniciadas por radicales OH y moléculas de O<sub>3</sub> a 298 K.

| Nº | COVs<br>insaturados  | k <sub>OH</sub><br>(cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) | k <sub>O3</sub><br>(cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|----|--|---|---|
| 1  | CH <sub>3</sub> CH=CHCHO<br>Crotonaldehído   | 3,51×10 <sup>-11a</sup>   | 1,74×10 <sup>-18a</sup>   |
| 2  | (E)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCHO<br>(E)-2-pentenal                             | 2,35×10 <sup>-11a</sup>   | 1,59×10 <sup>-18a</sup>   |
| 3  | (E)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCHO<br>(E)-2-hexenal              | 2,95×10 <sup>-11a</sup>   | 2,0×10 <sup>-18a</sup>  |
| 4  | H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )CHO<br>Metacroleína                                    | 2,90×10 <sup>-11a</sup>   | 1,3×10 <sup>-18a</sup>  |
| 5  | (E)-CH <sub>3</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CHO<br>(E)-2-metil-2-butenal                     | 4,08×10 <sup>-11a</sup>   | 5,34×10 <sup>-18a</sup>   |
| 6  | CH <sub>2</sub> =CHCHO<br>Acroleína  | 1,99×10 <sup>-11a</sup>   | 2,61×10 <sup>-18a</sup>   |
| 7  | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CHCHO<br>(E)-2-heptenal                 | 2,45×10 <sup>-11a</sup>   | <b>2,5×10<sup>-18c</sup></b>  |
| 8  | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCHO<br>(E)-2-octenal                  | 4,05×10 <sup>-11a</sup>   | <b>2,4×10<sup>-18c</sup></b>  |
| 9  | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CHCHO<br>(E)-2-nonenal                  | 4,35×10 <sup>-11b</sup>   | <b>2,1×10<sup>-18c</sup></b>  |
| 10 | CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub><br>Propeno  | 2,52×10 <sup>-11a</sup>   | 1,06×10 <sup>-17a</sup>   |
| 11 | CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub><br>(E)-2-butenol                                      | 7,07×10 <sup>-11a</sup>   | 2,38×10 <sup>-16a</sup>   |
| 12 | CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub><br>(Z)-2-butenol                                      | 5,48×10 <sup>-11a</sup>   | 1,29×10 <sup>-16a</sup>   |
| 13 | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub><br>1-penteno            | 2,74×10 <sup>-11a</sup>   | 9,97×10 <sup>-18a</sup>   |
| 14 | (Z)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCH <sub>3</sub><br>(Z)-2-penteno                    | 6,38×10 <sup>-11a</sup>   | 1,28×10 <sup>-16a</sup>   |
| 15 | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub><br>(Z)-2-hexeno       | 6,19×10 <sup>-11a</sup>   | 1,06×10 <sup>-16a</sup>   |
| 16 | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub><br>1-octeno             | 3,62×10 <sup>-11a</sup>   | 1,01×10 <sup>-17a</sup>   |
| 17 | (E)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCH <sub>3</sub><br>(E)-2-penteno                    | 6,86×10 <sup>-11a</sup>   | 1,59×10 <sup>-16a</sup>   |
| 18 | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>(Z)-3-hexeno       | 6,29×10 <sup>-11a</sup>   | 1,44×10 <sup>-16a</sup>   |
| 19 | CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Isobuteno                             | 5,48×10 <sup>-11a</sup>   | 1,11×10 <sup>-17a</sup>   |
| 20 | CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>metacrilato etilo  | 4,58×10 <sup>-11a</sup>   | 7,68×10 <sup>-18a</sup>   |
| 21 | CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub><br>Metacrilato metilo               | 4,15×10 <sup>-11a</sup>   | 4,67×10 <sup>-17a</sup>   |
| 22 | CH <sub>3</sub> COOCH=CH <sub>2</sub><br>Acetato de vinilo                                 | 2,49×10 <sup>-11a</sup>   | 3,2×10 <sup>-18a</sup>  |
| 23 | CH <sub>2</sub> =CHCOO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub><br>Acrilato n-butilo | 2,28×10 <sup>-11a</sup>   | 2,4×10 <sup>-18a</sup>  |
| 24 | CH <sub>3</sub> CH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>Crotonato etilo                   | 4,96×10 <sup>-11a</sup>   | 8,0×10 <sup>-18a</sup>  |
| 25 | CH <sub>3</sub> CH=CHCOOCH <sub>3</sub><br>Crotonato metilo                                | 4,65×10 <sup>-11a</sup>   | 4,4×10 <sup>-18a</sup>  |

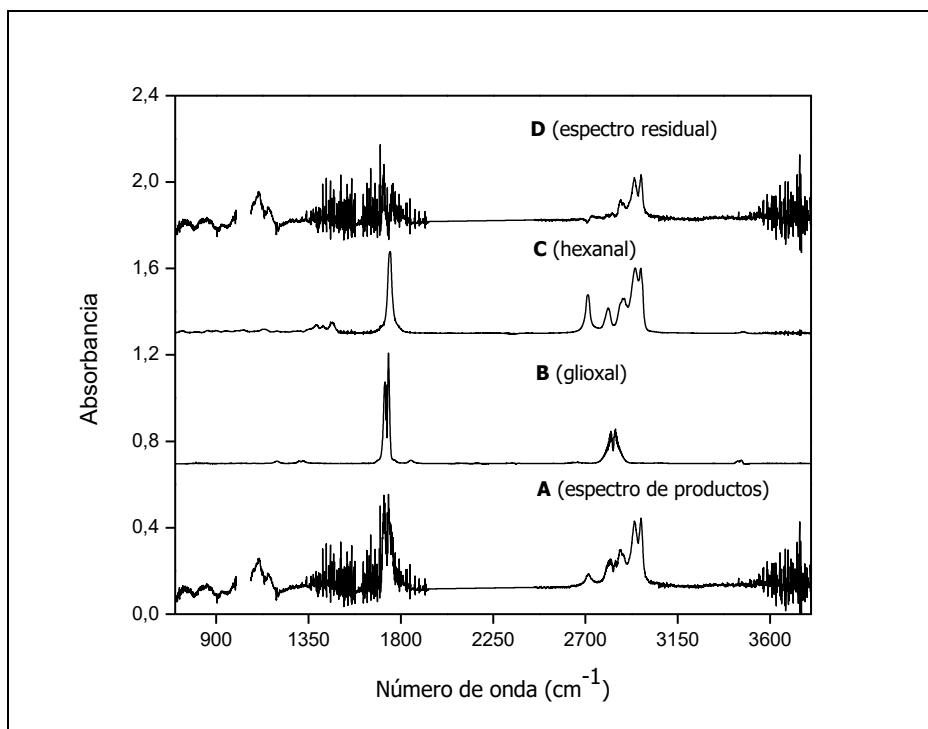
<sup>a</sup>(base de datos NIST), <sup>b</sup>(Gao y colab., 2009), <sup>c</sup>(este trabajo)

### 7.1.2. Identificación y cuantificación de los productos de las reacciones de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal con moléculas de O<sub>3</sub> a 298 K

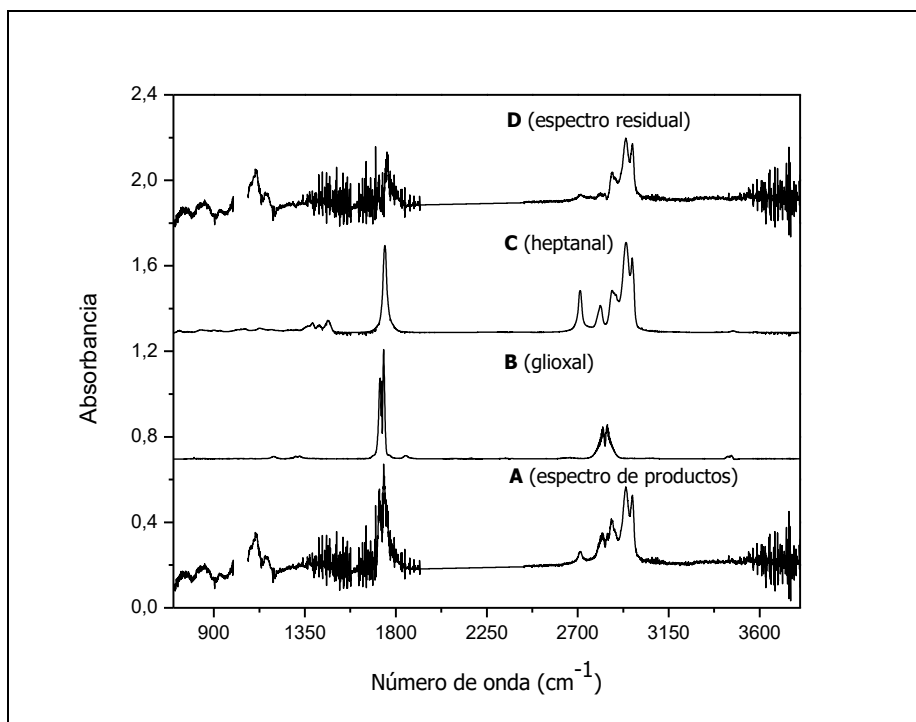
La identificación y cuantificación de los productos para las reacciones de ozonólisis de los aldehídos insaturados (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal fueron llevados a cabo ( $298 \pm 2$ ) K y ( $750 \pm 10$ ) Torr de aire. En las Figuras 7.5, 7.6 y 7.7 se muestran los espectros infrarrojos de los productos y los espectros infrarrojos de referencia de los mismos. En los paneles A se muestran los espectros infrarrojos de productos de las reacciones de (*E*)-2-heptenal/O<sub>3</sub>/aire; (*E*)-2-octenal/O<sub>3</sub>/aire y (*E*)-2-nonenal/O<sub>3</sub>/aire, respectivamente, en el panel B se muestra el espectro de referencia de glioxal (etanodial), en el panel C se presenta los espectros de referencia de los aldehídos saturados pentanal (Figura 7.5), hexanal (Figura 7.6) y heptanal (Figura 7.7), respectivamente. Finalmente, en el panel D de las Figuras 7.5, 7.6 y 7.7 se muestra el espectro residual de los productos no identificados, obtenidos después de la sustracción de los productos identificados a los espectros del panel A. En estas figuras, una línea recta se presenta en las regiones 1900–2400 cm<sup>-1</sup> para los espectros de los paneles A y D, descontando las absorciones de CO<sub>2</sub> y CO para claridad en los espectros analizados.



**Figura 7.5.** Panel A espectro infrarrojo de la mezcla de (*E*)-2-heptenal/O<sub>3</sub>/aire después de iniciada la reacción y sustracción del (*E*)-2-heptenal residual. Paneles B y C glioxal y pentanal, respectivamente. Panel D espectro de productos no identificados obtenidos después de sustraer los productos identificados al espectro del panel A.

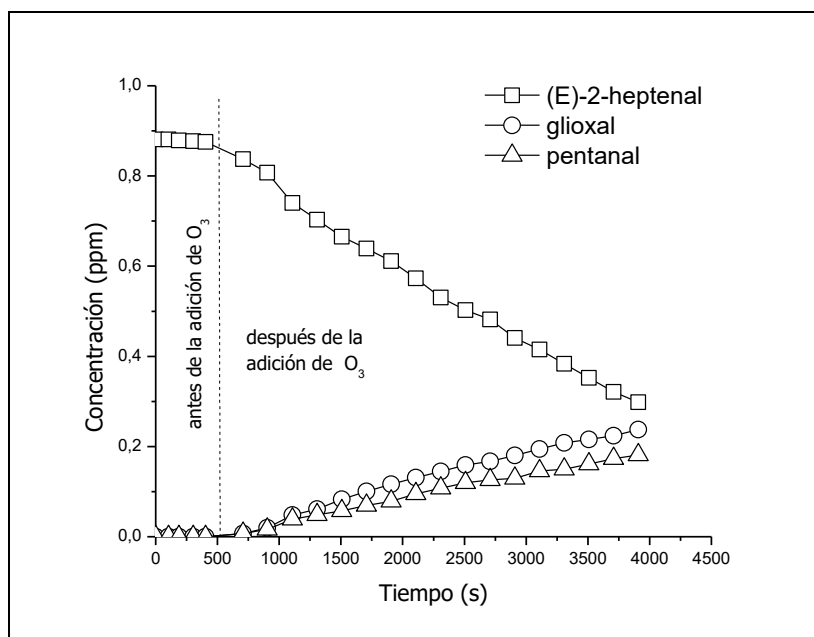


**Figura 7.6.** Panel A espectro infrarrojo de la mezcla de (*E*)-2-octenal/O<sub>3</sub>/aire después de iniciada la reacción y sustracción del (*E*)-2-octenal residual. Paneles B y C glioxal y hexanal, respectivamente. Panel D espectro de productos no identificados obtenidos después de sustraer los productos identificados al espectro del panel A.

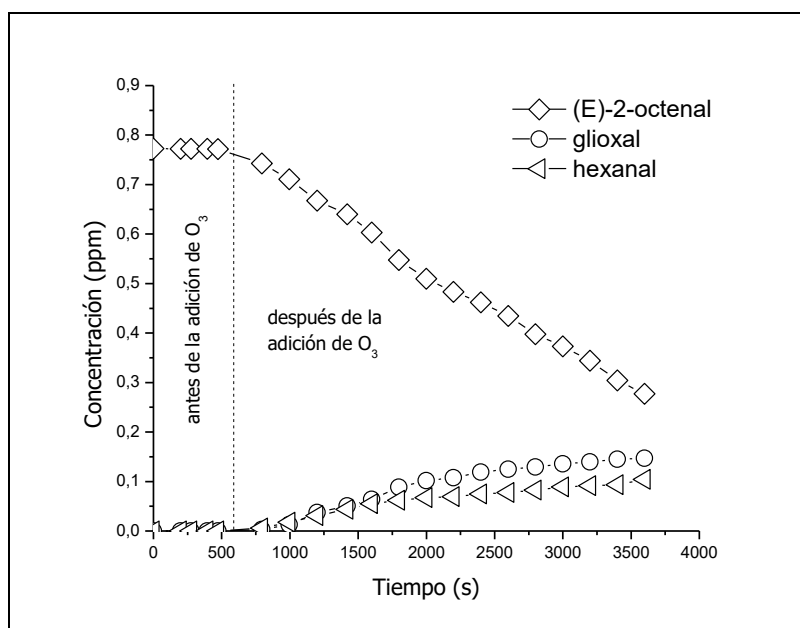


**Figura 7.7.** Panel A espectro infrarrojo de la mezcla de (*E*)-2-nonenal/O<sub>3</sub>/aire después de iniciada la reacción y sustracción del (*E*)-2-nonenal residual. Paneles B y C glioxal y heptanal, respectivamente. Panel D espectro de productos no identificados obtenidos después de sustraer los productos identificados al espectro del panel A.

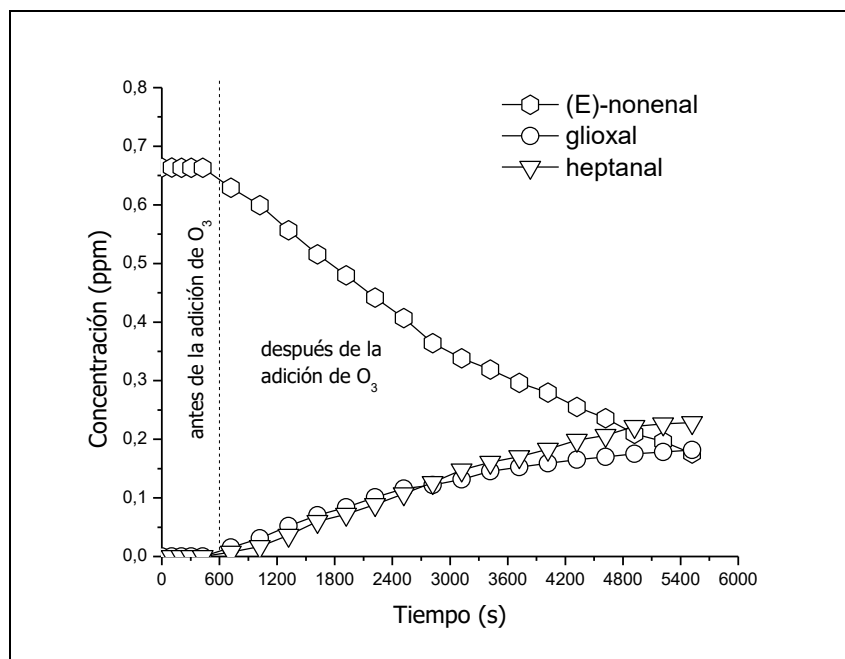
A continuación se presentan los perfiles de concentración-tiempo de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal y de los productos identificados en las Figuras 7.8, 7.9 y 7.10, respectivamente. Seguidamente, se muestran en las Figuras 7.11, 7.12 y 7.13 los gráficos de las concentraciones de los productos de reacción en función de los aldehídos insaturados ((*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal) consumidos, respectivamente.



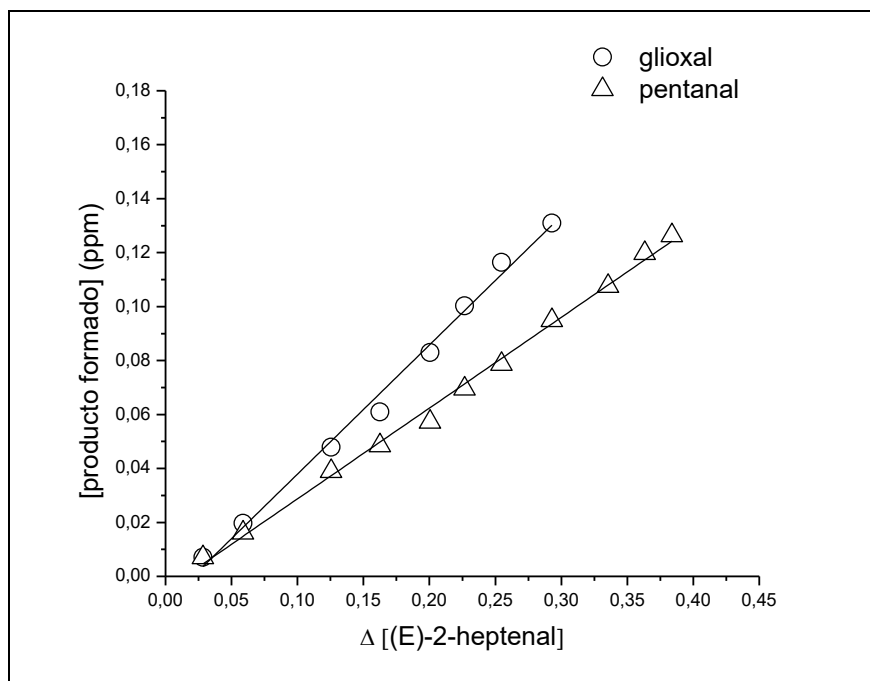
**Figura 7.8.** Perfil de concentración *versus* tiempo de (*E*)-2-heptenal y de los productos de reacción glioxal y pentanal obtenidos a partir de la mezcla (*E*)-2-heptenal /O<sub>3</sub>/aire.



**Figura 7.9.** Perfil de concentración *versus* tiempo de (*E*)-2-octenal y de los productos de reacción glioxal y hexanal obtenidos a partir de la mezcla (*E*)-2-octenal /O<sub>3</sub>/aire.

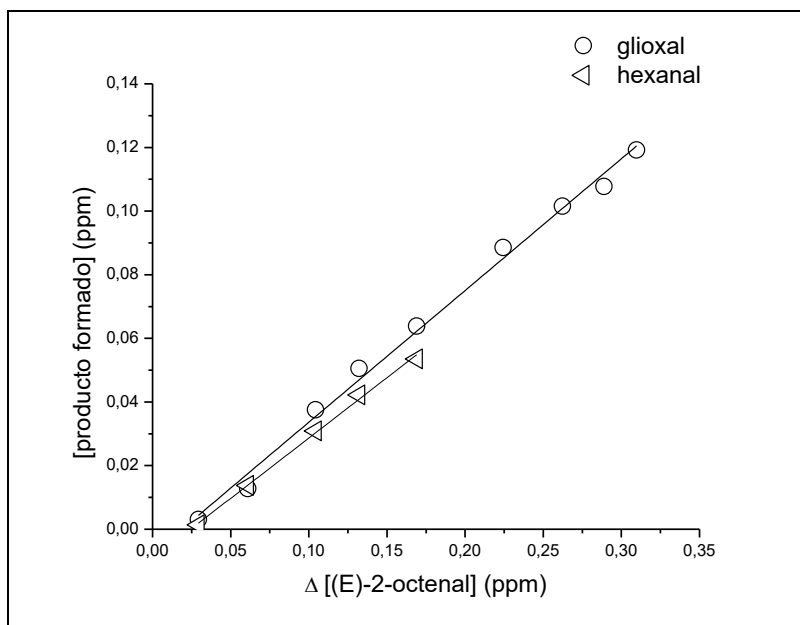


**Figura 7.10.** Perfil de concentración *versus* tiempo de (*E*)-2-nonenal y de los productos de reacción glioxal y heptanal obtenidos a partir de la mezcla (*E*)-2-nonenal /O<sub>3</sub>/aire.

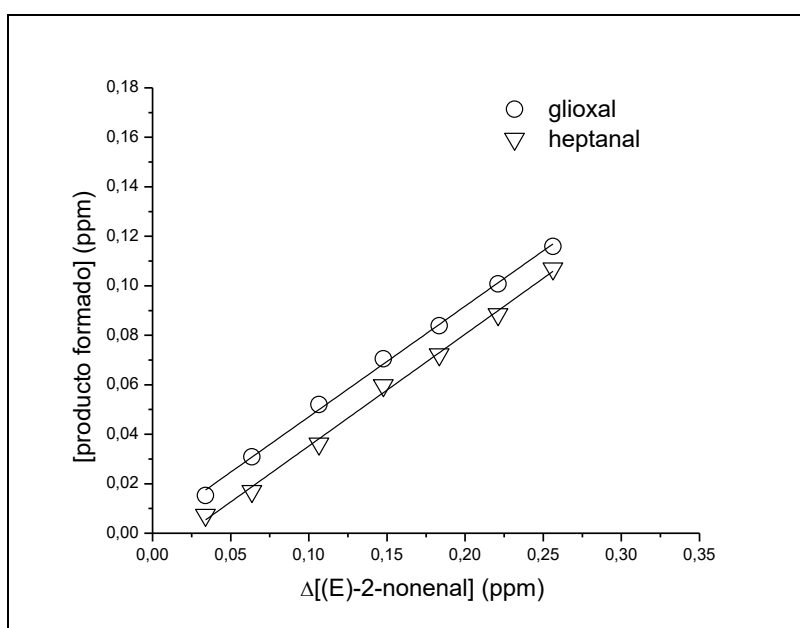


**Figura 7.11.** Gráfico de la concentración de los productos de reacción formados glioxal y pentanal en función de (*E*)-2-heptenal consumido en la mezcla de reacción (*E*)-2-heptenal /O<sub>3</sub>/aire.





**Figura 7.12:** Gráfico de la concentración de los productos de reacción formados glioal y hexanal en función de *(E)*-2-octenal consumido en la mezcla de reacción *(E)*-2-octenal /O<sub>3</sub>/aire.



**Figura 7.13.** Gráfico de la concentración de los productos de reacción formados glioal y heptanal en función de *(E)*-2-nonenal consumido en la mezcla de reacción *(E)*-2-nonenal /O<sub>3</sub>/aire.

Se observa una correlación lineal razonable en cada uno de estos gráficos. El rendimiento molar de los productos de reacción se determinó a través del ajuste lineal de los gráficos presentados en las Figuras 7.11, 7.12 y 7.13 y los mismos se presentan en la Tabla 7.3.

**Tabla 7.3.** Rendimientos de los productos formados en la ozonólisis de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal a 298 K y (750 ± 10) Torr de aire.

| Reacciones                              | Productos identificados                               | Rendimiento (%) |
|---|---|-----------------|
| <i>(E)</i> -2-heptenal + O <sub>3</sub> | HC(O)C(O)H  | 50 ± 4          |
|   | Glioxal   | 48 ± 4          |
|   | <b>promedio</b>                                       | <b>49 ± 4</b>   |
|   | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C(O)H | 35 ± 3          |
| <i>(E)</i> -2-octenal + O <sub>3</sub>  | Pentanal  | 33 ± 2          |
|   | <b>Promedio</b>                                       | <b>34 ± 3</b>   |
|   | HC(O)C(O)H  | 41 ± 3          |
|   | Glioxal   | 41 ± 3          |
| <i>(E)</i> -2-nonenal + O <sub>3</sub>  | <b>promedio</b>                                       | <b>41 ± 3</b>   |
|   | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> C(O)H | 38 ± 2          |
|   | Hexanal   | 39 ± 3          |
|   | <b>Promedio</b>                                       | <b>39 ± 3</b>   |
| <i>(E)</i> -2-octenal + O <sub>3</sub>  | HC(O)C(O)H  | 45 ± 3          |
|   | Glioxal   | 44 ± 3          |
|   | <b>promedio</b>                                       | <b>45 ± 3</b>   |
|   | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> C(O)H | 47 ± 2          |
| <i>(E)</i> -2-heptenal + O <sub>3</sub> | Heptanal  | 45 ± 3          |
|   | <b>Promedio</b>                                       | <b>46 ± 3</b>   |
|   | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C(O)H | 35 ± 3          |
|   | Pentanal  | 33 ± 2          |

Un mecanismo general para las reacciones de O<sub>3</sub> con (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal se presenta en la Figura 7.14. La molécula de O<sub>3</sub> reacciona con (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal adicionándose al doble enlace de los aldehídos para formar un ozónido primario, el cual se descompone rápidamente a través de las vías A y B. Esta descomposición deriva en la formación de compuestos carbonílicos y birradicales vibracionalmente excitados, denominados birradicales de Criegee. De esta manera, la descomposición del ozónido primario a través de la vía A forma glioxal (HC(O)C(O)H) y el birradical de Criegee CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C·HOO·, donde “n” indica el número de grupos -CH<sub>2</sub>-, serían 3, 4, y 5 para los birradicales provenientes de la oxidación de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal, respectivamente. Los birradicales vibracionalmente excitados formados a través de la vía A pueden potencialmente reaccionar mediante el canal hidroperóxido.

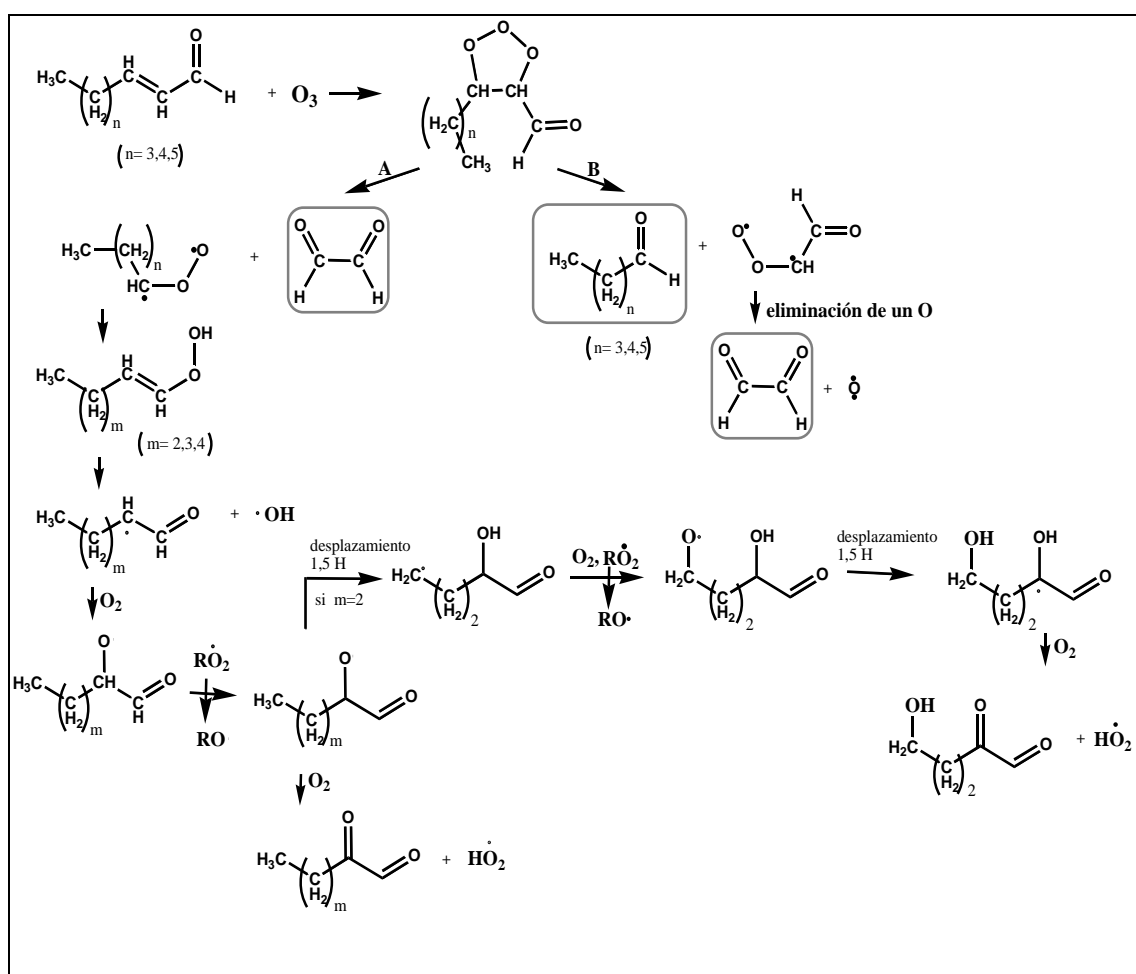
La descomposición del hidroperóxido puede formar radicales OH y un radical orgánico como co-producto, las siguientes reacciones de este radical orgánico pueden llevar a la formación de 2-oxoaldehídos como se presenta en la Figura 7.14. Debido a la

falta de espectros infrarrojos de los 2-oxoaldehídos que potencialmente se formarían en las reacciones estudiadas no podemos asegurar que la vía del canal hidroperóxido es operativa para estas reacciones. Además, el radical alcoxilo  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O})$  también puede isomerizarse, para simplificar el esquema del mecanismo propuesto, en la Figura 7.14 se presenta solo la transferencia 1,5 de hidrógeno del radical alcoxilo cuando  $m=2$  (que correspondería al radical alcoxilo proveniente de la ozonólisis de (*E*)-2-heptenal). La isomerización de este radical y la subsiguiente reacción con  $\text{O}_2$  y radicales peroxilo puede generar otra isomerización del nuevo radical alcoxilo para finalmente, a través de la reacción con  $\text{O}_2$  pueda formar un compuesto hidroxidicarbonílico, también las otras reacciones (del (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal) potencialmente formarían compuestos hidroxidicarbonílicos.

Por otra parte, la descomposición del ozónido primario a través de la vía B forma el birradical de Criegee  $\text{HC}(\text{O})\text{C}\cdot\text{HOO}\cdot$  y el correspondiente aldehído saturado  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{H}$  ( $n = 3, 4, \text{ o } 5$ ), que serían pentanal, hexanal y heptanal para la ozonólisis de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal, respectivamente (véase Figura 7.14).

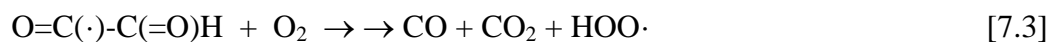
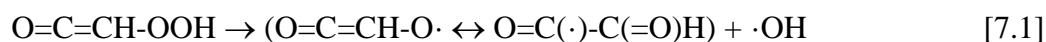
En las condiciones experimentales de este trabajo, según se muestra en la Tabla 7.5, los productos de reacción identificados y cuantificados fueron: glioxal ( $49 \pm 4$ ) % y pentanal ( $34 \pm 3$ ) % en la ozonólisis de (*E*)-2-heptenal; glioxal ( $41 \pm 3$ ) % y hexanal ( $39 \pm 3$ ) % en la ozonólisis de (*E*)-2-octenal; y glioxal ( $45 \pm 3$ ) % y heptanal ( $46 \pm 3$ ) % en la ozonólisis de (*E*)-2-nonenal. Los rendimientos de estos productos no han sido previamente informados en literatura, por lo tanto, una comparación directa de estos rendimientos con los determinados en trabajos previos para las mismas reacciones no es posible. Sin embargo, se presentarán más adelante las comparaciones con otras reacciones de ozonólisis de aldehídos insaturados de cadena corta de literatura.

Es bien sabido que las reacciones de ozonólisis de alquenos producen radicales OH (Calvert y colab., 2015), los cuales pueden interferir en los rendimientos de los productos primarios. En la literatura se ha informado los rendimientos de los radicales OH formados durante las reacciones de ozonólisis de una variedad de alquenos (Calvert y colab., 2015). Sin embargo, hasta el momento no se ha informado el rendimiento de los radicales OH para la ozonólisis de los aldehídos insaturados estudiados en este trabajo.



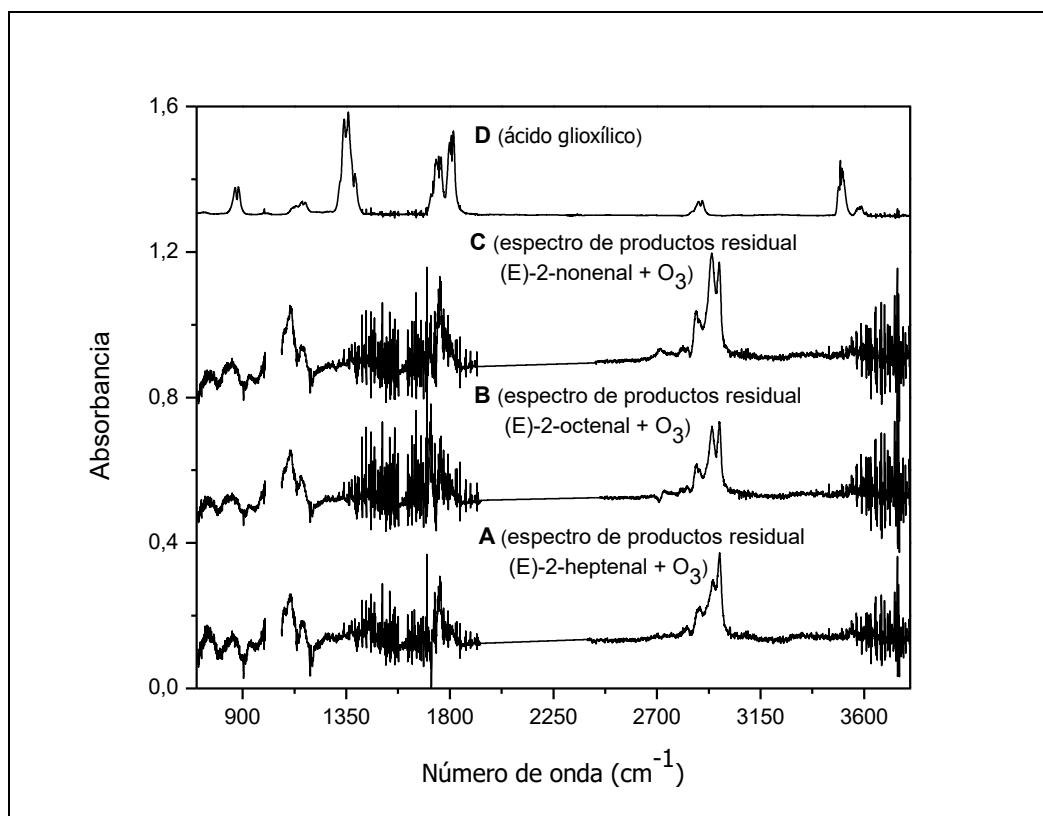
**Figura 7.14.** Mecanismo general propuesto para las reacciones de  $O_3$  con (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal.

Rickard y colab. (1999) han desarrollado la relación estructura reactividad para estimar los rendimientos de los radicales OH en reacciones de ozonólisis de alquenos, aunque desafortunadamente este método no puede utilizarse para estimar los rendimientos de los radicales OH en la ozonólisis de los 2-alquenos. Los birradicales de Criegee formados en la ozonólisis de los aldehídos insaturados estudiados tendrán las estructuras  $CH_3(CH_2)_nC\cdot HOO\cdot$  ( $n = 3, 4$  o  $5$ ) y  $HC(=O)C\cdot HOO\cdot$ , los cuales potencialmente pueden formar los hidroperóxidos  $CH_3(CH_2)_nCH=CHOOH$  ( $n = 2, 3, 4$ ) y  $O=C=CH-OOH$ , respectivamente. Basándonos en los estudios previos de la ozonólisis de alquenos, la descomposición de  $CH_3(CH_2)_nCH=CHOOH$  generará en cierto grado radicales OH (Calvert y colab. 2015). Sin embargo, se desconoce cuál sería el destino del hidroperóxido  $O=C=CH-OOH$ . Si este hidroperóxido  $O=C=CH-OOH$  se formara, al descomponerse podría generar radicales OH y etilenodiona ( $O=C=C=O$ ) (reacciones 7.1 y 7.2) y/o CO/CO<sub>2</sub> (reacción 7.3):



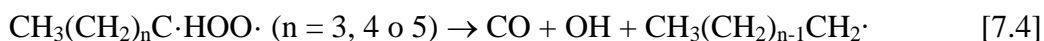
La etilenodiona ha sido recientemente detectada por espectroscopía (Dixon y colab., 2015) y se sabe que tiene intrínsecamente corta duración y que se disocia para generar dos moléculas de CO. De formarse y no descomponerse rápidamente absorbería en la región del infrarrojo entre el CO y CO<sub>2</sub> como fue observado para subóxido de carbono (O=C=C=C=O) (Miller y Fateley, 1964). En el espectro de productos en la región del infrarrojo de 2000 a 2400 cm<sup>-1</sup> solo se observan absorciones debidas al CO y CO<sub>2</sub> y nada indica la formación del intermediario como el compuesto etilendiona y la cantidad de CO existente en el sistema de reacción no cambia en el transcurso de la ozonólisis. Por otra parte, respecto al CO<sub>2</sub> no es posible establecer cuál es la tendencia del mismo, ya que la señal infrarroja del CO<sub>2</sub> está saturada en el sistema de reacción debido al CO<sub>2</sub> en la caja de transferencia óptica entre el reactor y el espectrofotómetro FTIR. Además, el espectro infrarrojo y la concentración de CO apoyan que la formación de este hidropéroxido O=C=CH-OOH a través del canal hidropéroxido y la formación de radicales OH probablemente no está ocurriendo para el birradical de Criegee HC(=O)C·HOO· proveniente de la vía B, según se presenta en la Figura 7.14.

Por lo tanto, otras posibles reacciones de este birradical de Criegee HC(=O)C·HOO· excitado podrían estar ocurriendo: a) eliminación de un átomo de oxígeno a través de la vía conocida como “vía del átomo-O”, b) la isomerización a través de la “vía ácido excitado” para formar ácido glioxílico (ácido oxoetanoico, HC(=O)C(=O)OH), y c) estabilización por colisión del birradical excitado. Los espectros infrarrojos de productos de reacción de los tres alquenes estudiados fueron comparados con el espectro infrarrojo del ácido glioxílico y no se observó la formación del mismo en ninguna de las reacciones de ozonólisis estudiadas (véase Figura 7.15). Por consiguiente, se asume que las principales vías de reacción del birradical excitado serían la eliminación del átomo de oxígeno y la estabilización por colisión. La estabilización de este birradical bajo las condiciones experimentales empleadas también podría generar glioxal, por lo tanto, esta condición tendría consecuencias en la interpretación de la vía de fragmentación más favorable.



**Figura 7.15.** Comparación de los espectros de productos residuales para cada una de las reacciones de ozonólisis estudiadas (A, B y C) con el espectro infrarrojo del ácido glioxílico (D).

Uchida y colab. (2015) han propuesto, en su estudio de la ozonólisis del (*Z*)-3-hexenal, que el birradical con cadena alquílica puede descomponerse a través de dos vías. Basándonos en el trabajo de estos autores, los birradicales donde el sustituyente es una cadena alquílica en las reacciones estudiadas en este trabajo ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\cdot\text{HOO}\cdot$  ( $n = 3, 4$  o  $5$ )) pueden descomponerse a través de las siguientes vías (reacciones 7.4 y 7.5):



Sin embargo, como se mencionó anteriormente, no se observó variaciones en las concentraciones de CO o CO<sub>2</sub> en las condiciones experimentales de trabajo. Para la segunda reacción (reacción 7.5), donde se forma un alcano, se ha comparado el espectro residual de productos de las reacciones de ozonólisis del (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal y los espectros infrarrojos del *n*-butano, *n*-pentano y *n*-hexano, respectivamente. Los estiramientos C–H de los grupos –CH<sub>2</sub>– y –CH<sub>3</sub> (2800–3032 cm<sup>–1</sup>

<sup>1)</sup> de los alcanos mencionados no fueron observados en los espectros residuales de estas reacciones, si bien se detectan absorciones en esa región del infrarrojo, el método de sustracción empleado, donde se considera todo el espectro, no detecta la presencia de estos alcanos como productos para las reacciones estudiadas.

Paulson y colab. (1998) han determinado que el rendimiento de los radicales OH para la ozonólisis de la metil vinil cetona ( $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}_3$ ) es de 16% y Uchida y colab. (2015) han informado que el rendimiento de los radicales OH para la ozonólisis del (Z)-3-hexenal es de 32%. Según el sistema experimental empleado, en función de las discusiones realizadas en los párrafos anteriores, donde se propone que solo el birradical de Criegee  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\cdot\text{HOO}\cdot$  ( $n = 3, 4$  o  $5$ ) produciría radicales OH y con apoyo en el trabajo de Uchida y colab. (2015) se estima que la producción de los radicales OH sería aproximadamente del orden de 15% o menos.

A pesar del posible efecto que los radicales OH puedan tener en el rendimiento de los productos carbonílicos determinados para las reacciones en estudio en esta tesis, estos rendimientos son similares a los reportados en literatura para otras reacciones de ozonólisis de 2-alquenes, aunque de cadena más corta que los alquenes en estudio en este trabajo. Grosjean y colab. (1996b) han informado la formación de glioxal y butanal como productos de la ozonólisis de (E)-2-hexenal, con rendimientos de  $(55,9 \pm 3,7) \%$  y  $(52,7 \pm 5,5) \%$ , respectivamente. Estos experimentos fueron llevados a cabo en una cámara de teflón a 298 K y 760 Torr, donde el  $\text{O}_3$  fue monitoreado a través de fotometría ultravioleta y los compuestos carbonílicos fueron analizados por cromatografía líquida (HPLC) con detección ultravioleta, el ciclohexano fue utilizado como capturador de radicales OH. Por otra parte, Uchida y colab. (2015) han estudiado la reacción de ozonólisis de (Z)-3-hexenal en una cámara de 298 K y 1 atm de presión con detección *in situ* mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en una celda de paso múltiple. Los autores reportan un rendimiento de  $(35 \pm 1) \%$  para el producto primario propanal en presencia de 1,3,5-trimetil benceno y CO como capturadores de radicales OH.

Grosjean y colab. (1994a) han estudiado los productos formados en la ozonólisis de la acroleína (propenal,  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ ), y Grosjean y Grosjean (1997) los productos formados en la ozonólisis crotonaldehído (2-butenal,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ ). Los experimentos de Grosjean y colab. (1994a) fueron llevados a cabo a 17, 14, 13 y 12°C en una cámara de teflón de 3,5 m<sup>3</sup> con ciclohexano como capturador de radicales OH.

Las muestras de los productos carbonílicos fueron obtenidas empleando cartuchos recubiertos con 2,4-dinitrofenilhidrazina seguido del análisis por HPLC con detección ultravioleta. Los autores observaron como productos principales formaldehído y glioxal e informaron las concentraciones en ppb, pero no calcularon los rendimientos. Por otra parte, Grosjean y Grosjean (1997) realizaron un estudio de la ozonólisis del crotonaldehído en similares condiciones, a temperatura ambiente y presión atmosférica. En este estudio, los autores reportaron los rendimientos de los productos carbonílicos primarios: glioxal y acetaldehído de  $(47 \pm 2) \%$  y  $(42 \pm 3) \%$ , respectivamente.

Con respecto al mecanismo generalmente aceptado para la ozonólisis de los alquenos, la suma de los productos primarios formados a partir de las dos vías de descomposición del ozónido primario (véase Figura 7.14) debiera ser la unidad. La suma de los rendimientos de los productos carbonílicos es de 83%, 80% y 91% para la ozonólisis de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal, respectivamente. En general, la suma de estos productos es  $\geq 80\%$  y esto indicaría que aparentemente no existe preferencia por ninguna de las dos rutas de descomposición del ozónido primario, aunque en el caso del (*E*)-2-heptenal pareciera que la vía de descomposición para la formación del glioxal está ligeramente favorecida. Como puede observarse, según lo presentado anteriormente, los estudios de productos de la ozonólisis de los 2-alquenes presentan rendimientos similares y no muestran una tendencia particular hacia una vía de descomposición del ozónido primario.

Es importante indicar que los birradicales formados en la descomposición de los ozónidos primarios a través de las vías A y B (véase Figura 7.14) son ambos birradicales mono-sustituídos, donde la diferencia radica en el tipo de sustituyente. Así, el birradical formado a partir de la vía de descomposición A tiene una cadena alquílica como sustituyente, mientras que, el birradical formado a partir de la vía B tiene como sustituyente un grupo acilo. Algunos estudios han demostrado que en la ozonólisis de alquenos situados con cadenas alquílicas asimétricas resultan en la formación preferencial del biradical más sustituido (Grosjean y Grosjean., 1996; Tuazón y colab., 1997). Además, Wegener y colab. (2007) han sugerido que después de la descomposición del ozónido primario generalmente los sustituyentes donadores de electrones permanecen en el birradical, en tanto que, los sustituyentes aceptores de electrones formarán parte del compuesto carbonílico. Sin embargo, en las reacciones de los 2-alquenes no se ha observado dicha tendencia, donde los birradicales formados

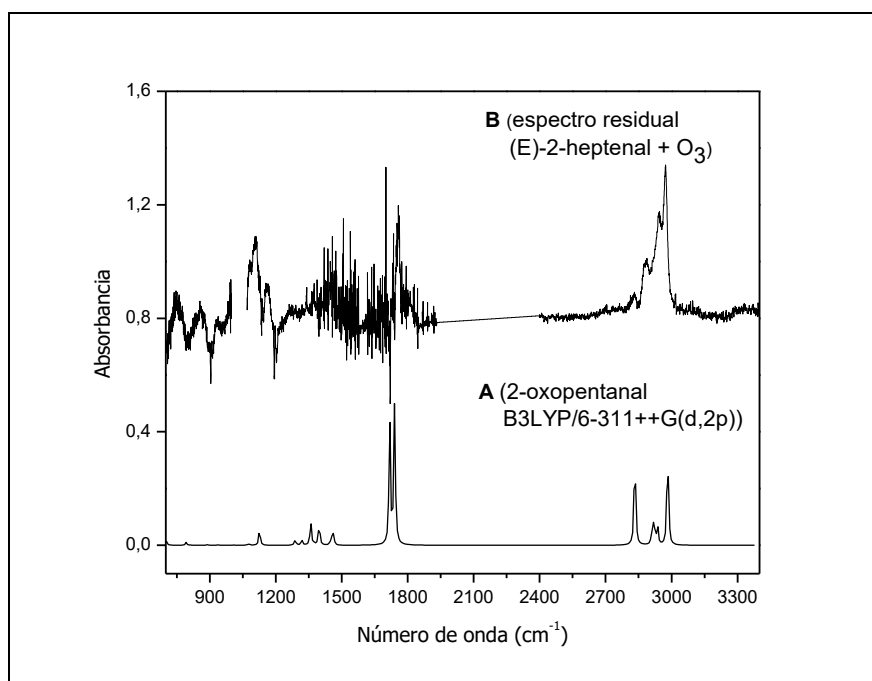


por las vías de descomposición A y B poseen como sustituyentes a donadores de electrones (los sustituyentes alquílicos) y un aceptor de electrones (grupo acilo), respectivamente. Es importante notar que hay conjugación entre el grupo carbonilo y el doble enlace en los 2-alquenes, por lo tanto, se podría especular que la adición del O<sub>3</sub> a estos compuestos no formaría el ozónido primario de la misma forma que en los alquenos sustituidos y por lo tanto no se presentan las mismas tendencias en la fragmentación del ozónido y es posible que esto también ocurra con las 2-alquenenas.

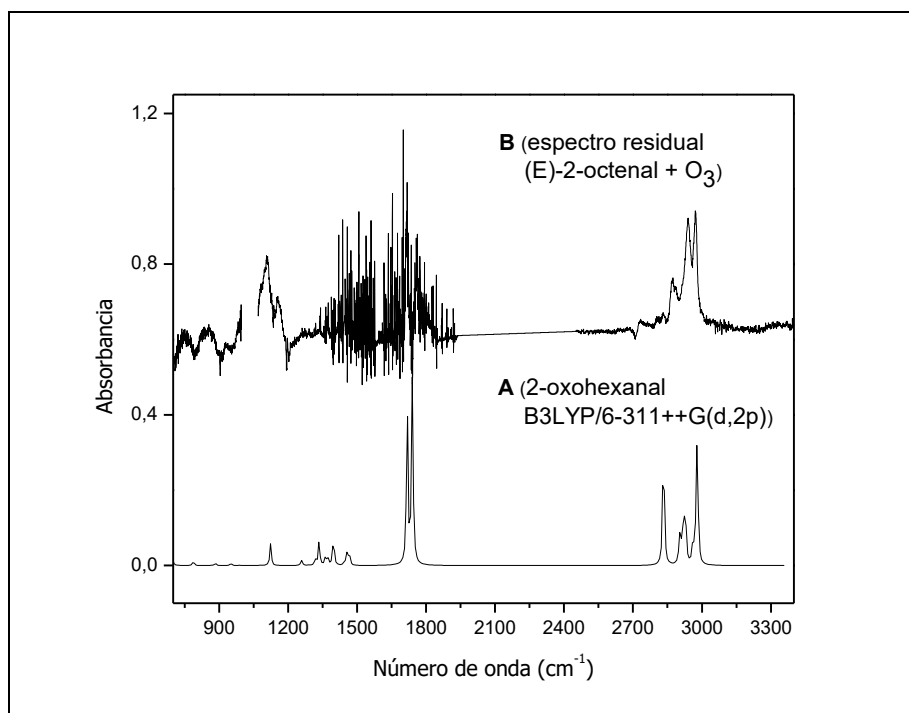
Después de la sustracción de las absorciones infrarrojas de los productos identificados para cada una de las reacciones estudiadas, el espectro infrarrojo residual (véase panel D de las Figuras 7.5, 7.6 y 7.7) muestra absorciones características del estiramiento del grupo carbonilo ( $\sim 1757\text{ cm}^{-1}$ ) y del estiramiento C–H de los grupos –CH<sub>2</sub> y –CH<sub>3</sub> (2880–3000  $\text{cm}^{-1}$ ). Como se ha mencionado previamente, los compuestos 2-oxoaldehídos son potenciales productos de reacción, cuyas formaciones no están experimentalmente validadas. Grosjean y colab. (1996b) han observado la formación de 2-oxobutanal con un rendimiento de aproximadamente 7,4 % en la ozonólisis de (*E*)-2-hexenal. Por lo tanto, la formación de los oxoaldehídos en la ozonólisis de los C7–C9 2-alquenes estudiados también podría ocurrir. Con el propósito de estimar la formación de los oxoaldehídos en las reacciones estudiadas se simuló computacionalmente los espectros infrarrojos para el 2-oxopentanal (producto propuesto para la reacción de (*E*)-2-heptenal + O<sub>3</sub>), 2-oxohexanal (producto propuesto para la reacción de (*E*)-2-octenal + O<sub>3</sub>) y 2-oxoheptanal (producto propuesto para la reacción de (*E*)-2-nonenal + O<sub>3</sub>).

Los espectros simulados fueron obtenidos utilizando el programa Gaussian 09, donde el nivel de teoría empleado fue B3LYP/6-311++G (d, 2p) (Becke, 1993; Lee y colab. 1988; Miehlich y colab., 1989). En la Figura 7.16 se comparan el espectro simulado del 2-oxopentanal con el espectro de productos residual de la ozonólisis del (*E*)-2-heptenal después de la sustracción de los productos carbonilos primarios. En la Figura 7.17 se comparan el espectro simulado del 2-oxohexanal con el espectro de productos residual de la ozonólisis del (*E*)-2-octenal después de la sustracción de los productos carbonilos primarios, y finalmente, en la Figura 7.18 se comparan el espectro simulado del 2-oxoheptanal con el espectro residual de productos de la ozonólisis del (*E*)-2-nonenal después de la sustracción de los productos carbonilos primarios. Los espectros residuales de cada una de las reacciones estudiadas muestran cierta similitud con los correspondientes espectros simulados de los 2-oxoaldehídos en las regiones

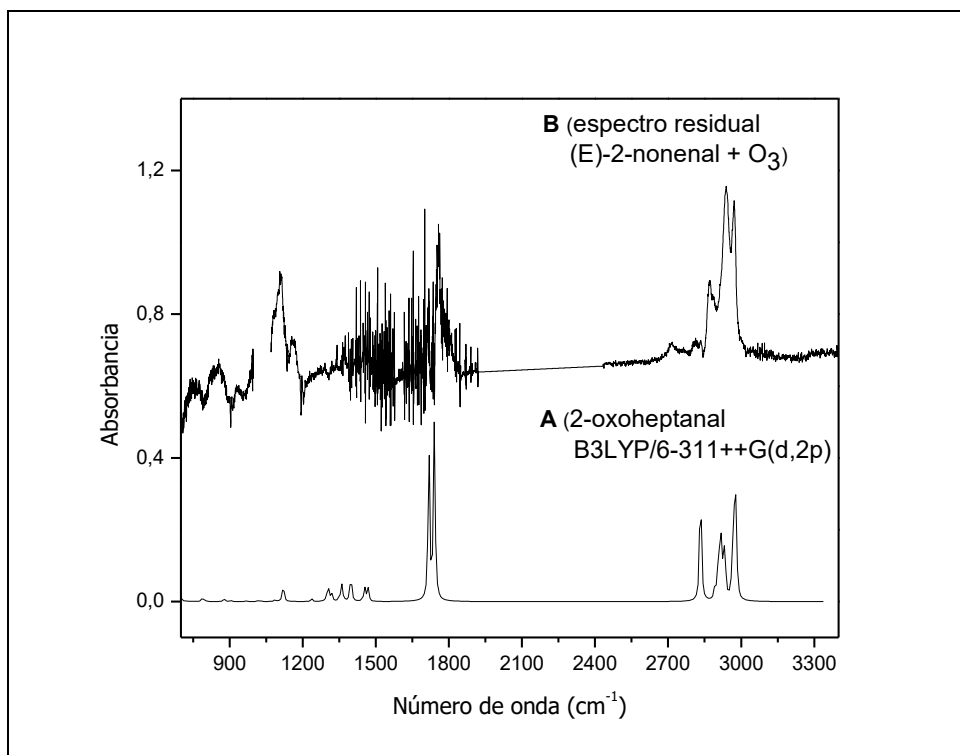
(1650–1800)  $\text{cm}^{-1}$  y (2800–3000)  $\text{cm}^{-1}$ , regiones de estiramientos del grupo carbonilo y de los enlaces C–H, respectivamente. Estas similitudes sugieren que es posible la formación de 2-oxopentanal, 2-oxohexanal y 2-oxoheptanal en las reacciones de (*E*)-2-heptenal +  $\text{O}_3$ , (*E*)-2-octenal +  $\text{O}_3$  y (*E*)-2-nonenal +  $\text{O}_3$ , respectivamente.



**Figura 7.16.** Comparación del espectro IR calculado del 2-oxopentanal (A) con el espectro de productos residual de la mezcla de reacción (*E*)-2-heptenal/ $\text{O}_3$ /aire (B).



**Figura 7.17.** Comparación del espectro IR calculado del 2-oxohexanal (A) con el espectro de productos residual de la mezcla de reacción (*E*)-2-octenal/ $\text{O}_3$ /aire (B).



**Figura 7.18.** Comparación del espectro IR calculado del 2-oxoheptanal (A) con el espectro de productos residual de la mezcla de reacción (*E*)-2-nonenal/O<sub>3</sub>/aire (B).

Sin embargo, para validar la formación de estos oxoaldehídos es necesario comparar los espectros residuales de las reacciones estudiadas con espectros infrarrojos experimentales de muestras auténticas de los oxoaldehídos en cuestión. Además, es posible que las absorciones de los espectros residuales sean atribuibles a la presencia de otros compuestos carbonílicos, tales como los compuestos hidroxycarbonílicos de la isomerización de los radicales alcoxilos que ha sido mencionado previamente. No obstante, en las Figuras 7.5, 7.6 y 7.7 no se observan las bandas infrarrojas correspondientes al estiramiento del grupo OH ( $3500\text{--}3600\text{cm}^{-1}$ ). Por otra parte, también existe la posibilidad de la formación de compuestos epóxidos, aunque, la vía de formación del epóxido en fase gaseosa para las reacciones de ozonólisis es considerada una vía de menor importancia (Paulson y colab., 1992; Atkinson y colab., 1994; Alvarado y colab., 1998; Kramp y Paulson, 2000).

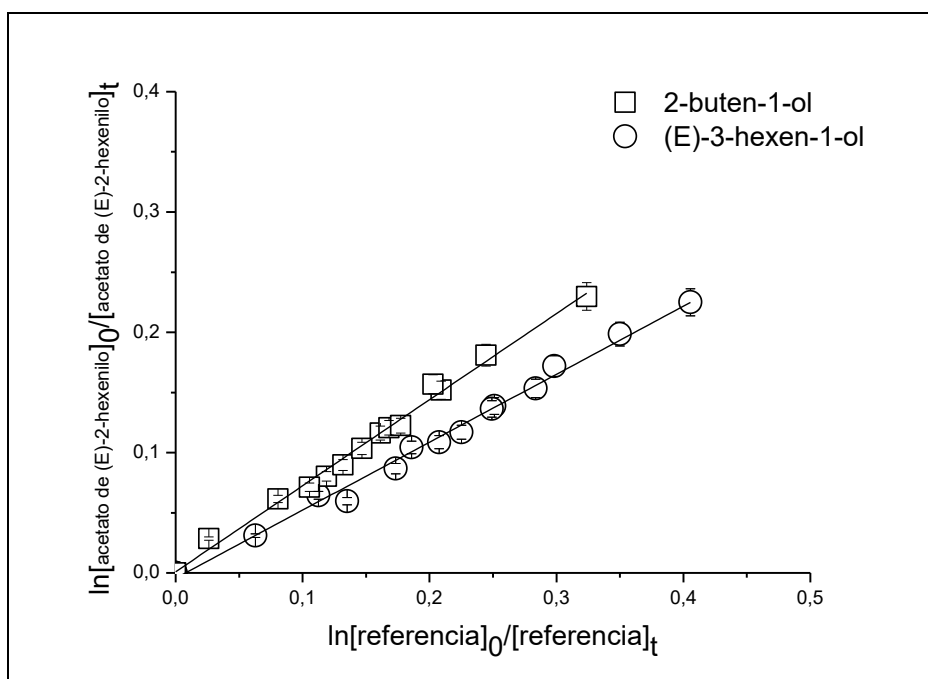
En resumen, la ozonólisis de los C7–C9 (*E*)-2-alquenes estudiados en este trabajo lleva a la formación de productos primarios como el compuesto dicarbonílico glicoxal y los correspondientes aldehídos saturados pentanal, hexanal y heptanal. No se ha observado preferencia entre las vías de descomposición de los ozónidos primarios, en

acuerdo con estudios previos de la ozonólisis de compuestos similares y contrario a lo que se esperaría en ozonólisis de alquenos sustituidos.

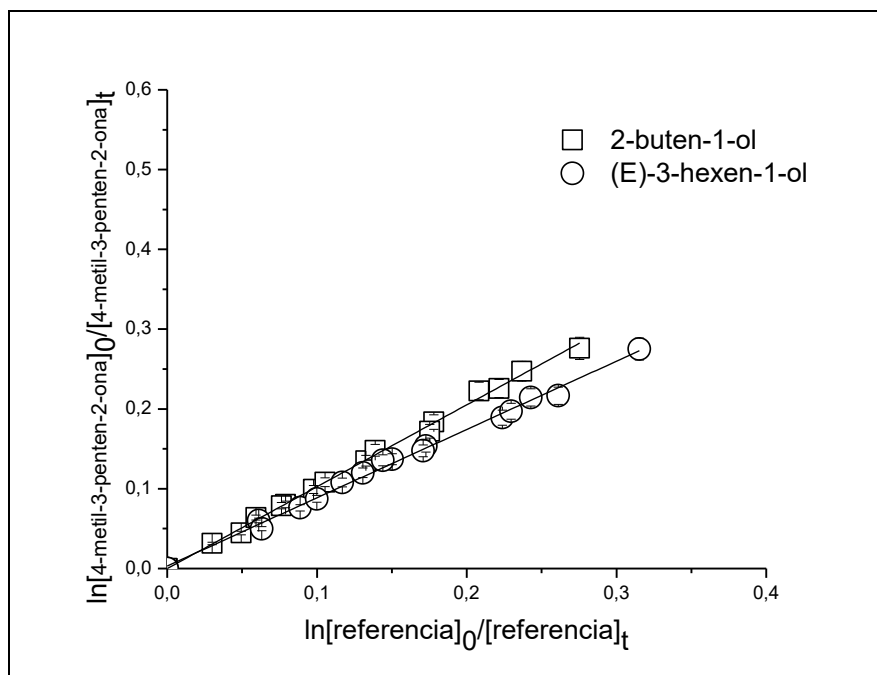
## 7.2. Estudio cinético de las reacciones de radicales OH con acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona a 298 K

Las constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona fueron determinadas a  $(298 \pm 1)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno relativas a (*E*)-3-hexen-1-ol y 2-buten-1-ol. En las Figuras 7.19 y 7.20 se muestran los datos cinéticos de dos experimentos empleando dos compuestos de referencia. Los gráficos cinéticos por experimento para las dos reacciones se presentan en el anexo A.10 y A.11.

La linealidad de los datos cinéticos y la intercepción prácticamente igual a cero indican que la ocurrencia de reacciones secundarias fue despreciable. En la Tabla 7.4 se muestran las pendientes obtenidas del ajuste lineal de cada gráfico cinético (relaciones entre las constantes  $k_{\text{VOC}}/k_{\text{referencia}}$ ) y las constantes obtenidas para las reacciones de radicales OH con los COVs estudiados.



**Figura 7.19.** Gráfico cinético de la reacción de radicales OH con acetato de (*E*)-2-hexenilo medido relativo a 2-buten-1-ol y (*E*)-3-hexen-1-ol a  $(298 \pm 1)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.



**Figura 7.20.** Gráfico cinético de la reacción de radicales OH con 4-metil-3-penten-2-ona medido relativo a 2-buten-1-ol y (*E*)-3-hexen-1-ol a  $(298 \pm 1)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

**Tabla 7.4.** Relación de  $k_{\text{VOC}}/k_{\text{Referencia}}$  y constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona a  $(298 \pm 1)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

| Reacción                                   | Compuestos de Referencia  | $k_{\text{VOC}}/k_{\text{Referencia}}$  | $k_{\text{VOC}} \times 10^{11}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|--|---------------------------|---|---|
| acetato de ( <i>E</i> )-2-hexenilo<br>+ OH | ( <i>E</i> )-3-hexen-1-ol | $0,55 \pm 0,03$                         | $6,6 \pm 1,4$   |
|  | ( <i>E</i> )-3-hexen-1-ol | $0,57 \pm 0,01$                         | $6,8 \pm 1,2$   |
|  | 2-buten-1-ol              | $0,72 \pm 0,01$                         | $7,0 \pm 1,2$   |
|  | 2-buten-1-ol              | $0,72 \pm 0,03$                         | $7,1 \pm 1,4$   |
|  | <b>promedio</b>           |   | <b><math>6,9 \pm 1,4</math></b>   |
| Reacción                                   | Compuestos de Referencia  | $k_{\text{BVOC}}/k_{\text{Referencia}}$ | $k_{\text{VOC}} \times 10^{10}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
| 4-metil-3-penten-2-ona<br>+ OH             | ( <i>E</i> )-3-hexen-1-ol | $0,84 \pm 0,02$                         | $1,0 \pm 0,2$   |
|  | ( <i>E</i> )-3-hexen-1-ol | $0,88 \pm 0,02$                         | $1,1 \pm 0,2$   |
|  | 2-buten-1-ol              | $1,02 \pm 0,01$                         | $1,0 \pm 0,2$   |
|  | 2-buten-1-ol              | $1,04 \pm 0,02$                         | $1,0 \pm 0,2$   |
|  | <b>promedio</b>           |   | <b><math>1,0 \pm 0,2</math></b>   |

Los valores de las constantes de velocidad entre referencias y entre experimentos presentan buena reproducibilidad. Por lo tanto, se recomienda como valores de constante de velocidad los valores promedio para cada una de las reacciones estudiadas.

Estas constantes de velocidad de las reacciones de radicales OH con acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona son las primeras informadas en literatura y por lo tanto, no es posible una comparación directa con determinaciones experimentales previas para las mismas reacciones. Sin embargo, la constante de velocidad de la reacción de los radicales OH con 4-metil-3-penten-2-ona fue estimada por Grosjean y Williams (1992) empleando el método de estructura-actividad y la relación de energía libre. Los autores informaron una constante de velocidad para la reacción mencionada de  $5,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , este valor es 50% más bajo que el valor experimental determinado en este trabajo de  $(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Es importante tener en cuenta que la relación estructura-actividad puede utilizarse para predecir una constante de velocidad para una determinada reacción basada en propiedades estructurales del compuesto. Esta relación realizada para alquenos utiliza datos acerca del reordenamiento del grupo funcional, longitud de la cadena carbonada, las geometrías, números de enlaces o grupos funcionales para calcular las constantes de velocidad (Atkinson, 1987; Calvert y colab., 2000; McGillen y colab., 2008). Sin embargo, la utilización de este método solo es indicativo del posible valor para la constante de velocidad, pero no puede sustituir a las determinaciones cinéticas experimentales.

El método estructura-actividad desarrollado por Kwok y Atkinson (1995) estima valores de las constantes de velocidad (en unidades de  $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) de  $6,80 \times 10^{-11}$  y  $0,79 \times 10^{-10}$  para las reacciones de radicales OH con acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona, respectivamente. Estos valores están en buen acuerdo con las constantes de velocidad para las mismas reacciones determinadas en este trabajo  $k_{\text{(acetato de (E)-2-hexenilo+OH)}} = (6,9 \pm 1,4) \times 10^{-11}$  y  $k_{\text{(4-metil-3-penten-2-ona+OH)}} = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ , si bien, los valores estimados son ligeramente más bajos que los determinados experimentalmente, dentro del error experimental, son considerados que presentan un buen acuerdo. Además, puede observarse la misma tendencia de reactividad como la obtenida en este trabajo:

$$k_{\text{(acetato de (E)-2-hexenilo+OH)}} < k_{\text{(4-metil-3-penten-2-ona+OH)}}$$

Las constantes de velocidad pueden compararse con los valores calculados empleando la correlación de reactividad de los COVs con radicales OH con el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) de compuestos insaturados presentados por Blanco y colab. (2009b). Esta correlación de Blanco y colab. (2009b) para distintos compuestos oxigenados es la siguiente:

$$\ln k_{\text{OH}} (\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}) = - (1,1 \pm 0,2) E_{\text{HOMO}} - (12,6 \pm 1,7) \quad [\text{Ec. 7.2}]$$

Las energías HOMO para los COVs estudiados se han calculado utilizando el programa Gaussian 03. Las geometrías de optimización y los valores de energía fueron obtenidas al nivel de teoría Hartree–Fock (HF) y el Hamiltoniano ab initio con el conjunto de bases 6-31++G(d,p) y la energía del campo autoconsistente fue obtenida a través la teoría de perturbación Moller–Plesset MP4-SCF y el conjunto de bases 6-311++G(d,p).

Los valores de  $E_{\text{HOMO}}$  de 9,86 eV para acetato de (*E*)-2-hexenilo y 9,74 eV para 4-metil-3-penten-2-ona fueron empleados para calcular las siguientes constantes de velocidad según la ecuación 7.2:  $k_{1(\text{acetato de } (E)\text{-2-hexenilo} + \text{OH})} = 6,6 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  y  $k_{3(4\text{-metil-3-penten-2-ona} + \text{OH})} = 7,5 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , respectivamente. Estos valores estimados, dentro de los límites del error experimental, presentan un buen acuerdo con las constantes de velocidad para las reacciones estudiadas.

En términos de la teoría de orbitales moleculares frontera, la diferencia de energía entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) del COV insaturado y el orbital molecular simplemente ocupado (SOMO) para el radical OH o el átomo de Cl pueden relacionarse linealmente con la barrera de activación para la reacción de adición que forma el aducto COV–OH/Cl. Por lo tanto, el logaritmo de la constante de velocidad para la reacción de interés se relaciona de manera lineal con la diferencia de energía entre HOMO del COV y el SOMO del radical OH o Cl. Dado que la energía para SOMO es la misma para las reacciones de los COVs con radicales OH o átomos de Cl, el logaritmo de la constante de velocidad se relaciona linealmente con la energía HOMO del COV insaturado.

### 7.2.1. Tendencia de reactividad de ésteres y cetonas insaturadas debido a la reacción con radicales OH

Es interesante comparar los valores de las constantes de velocidad determinados en este trabajo con los valores disponibles en literatura de las constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con otros COVs insaturados (ver Tabla 7.5).

Los valores de las constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con acetatos insaturados se encuentran en el intervalo de  $(2,48-7,84) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Tabla 7.5). Se puede observar un incremento de la constante de velocidad debido a la presencia de grupos alquilos ( $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3-$ ) en la estructura de los ésteres insaturados. En este aspecto, se observa que el valor de la constante de velocidad para la reacción del radical OH con acetato de vinilo ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ , AV) es más bajo que el valor de la constante de velocidad para la reacción del radical OH con acetato de alilo ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , AA) debido a la presencia adicional del grupo  $-\text{CH}_2-$  en el compuesto acetato de alilo, así:

$$k_{(\text{OH} + \text{AV})}: 2,48 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} < k_{(\text{OH} + \text{AA})}: 3,06 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Si en el compuesto acetato de alilo se reemplaza un átomo de hidrógeno en el carbono terminal del doble enlace por un grupo propilo ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) se formaría el compuesto acetato de (*E*)-2-hexenilo (A2H), el valor de la constante de velocidad para la reacción del mismo con radicales OH se incrementa en un factor de aproximadamente 2,  $k_{(\text{OH} + \text{AA})}: 3,06 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} < k_{(\text{OH} + \text{A2H})}: 6,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Este cambio en la reactividad puede atribuirse al efecto inductivo positivo de los grupos alquilo que incrementa la densidad de carga en el doble enlace y consecuentemente, la constante de velocidad de la reacción. Este comportamiento es indicativo que el mecanismo de reacción implica principalmente una adición electrofílica.

Por otra parte, si los grupos  $-\text{CH}_2-$  del grupo propilo del acetato de (*E*)-2-hexenilo se ubica ahora cerca del átomo de carbono del doble enlace cercano al grupo carboxilo se formaría el compuesto acetato de (*Z*)-3-hexenilo ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ , A3H), donde se observa un incremento en el valor de la constante de velocidad,  $k_{(\text{OH} + \text{A2H})}: 6,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} < k_{(\text{OH} + \text{A3H})}: 7,84 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , si bien, entre estos compuestos solo varía la posición de los grupos  $-\text{CH}_2-$  manteniendo el número de los mismos en la molécula. La mayor distancia entre el doble enlace y el grupo carboxílico podría tener influencia en el



incremento de la constante de velocidad para la reacción del acetato de (Z)-3-hexenilo con radicales OH, ya que el grupo carboxílico es un extractor de electrones por efecto inductivo negativo, por lo tanto, un doble enlace cercano a este grupo se espera tenga menor densidad electrónica, y en consecuencia las constantes de velocidad para las reacciones de adición electrofílica con estos compuestos se espera sea menor que aquellas con los dobles enlaces más alejados al grupo carboxílico.

**Tabla 7.5.** Comparación de las constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con una serie de ésteres insaturados (acetatos) y cetonas insaturadas a 298 K y presión atmosférica

| COVs insaturados  | $k_{OH} \times 10^{11}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|---|---|
| <b>Ésteres insaturados</b>  |   |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$<br>acetato de vinilo  | $(2,48 \pm 0,61)^a$   |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$<br>acetato de alilo                                  | $(3,06 \pm 0,31)^b$   |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$<br>acetato de (E)-2-hexenilo | $(6,9 \pm 1,4)^c$   |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$<br>acetato de (Z)-3-hexenilo | $(7,84 \pm 1,64)^d$   |
| <b>Cetonas insaturadas</b>  |   |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$<br>3-metil-3-buten-2-ona                             | $3,60^e$  |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$<br>3-metil-3-penten-2-ona                   | $4,20^e$  |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$<br>5-hexen-2-ona                                  | $(5,18 \pm 1,27)^f$   |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3$<br>3-penten-2-ona  | $(7,22 \pm 1,74)^f$   |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3$<br>4-hexen-3-ona                                    | $(9,04 \pm 2,12)^f$   |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$<br>4-metil-3-penten-2-ona                                   | $(10 \pm 2)^c$  |

<sup>a</sup>(Blanco y colab., 2009c), <sup>b</sup>(Picquet-Varrault y colab., 2002), <sup>c</sup>(Este trabajo), <sup>d</sup>(Atkinson y colab., 1995), <sup>e</sup>(Grosjean y Williams, 1992), <sup>f</sup>(Blanco y colab., 2012)

La base de datos cinéticos para las reacciones de los oxidantes atmosféricos con las cetonas insaturadas es limitada (Calvert y colab., 2011; NIST Chemical Kinetics Database). Blanco y colab. (2012) han reportado las constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con cetonas  $\alpha$ -insaturadas (5-hexen-2-ona, 3-penten-2-ona y 4-hexen-3-ona). Estas reacciones se llevaron a cabo en una cámara de vidrio de 480L. Los autores han determinado que las constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con cetonas  $\alpha$ -insaturadas son similares o más altas que su correspondiente alqueno.

Se espera que las constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas sean menores que las correspondientes a las reacciones de radicales OH con los alquenos análogos debido al efecto desactivante del grupo carbonilo ( $-C(O)-$ ) respecto a una adición electrofílica. Para la reacción de radicales OH con 4-metil-3-penten-2-ona, el valor de la constante de velocidad ( $1,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) es mayor que la constante de velocidad ( $8,75 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) para la reacción de radicales OH con el alqueno análogo 2-metil-2-penteno ( $((CH_3)_2C=CHCH_2CH_3)$ ) (NIST Chemical Kinetics Database). Este comportamiento puede explicarse considerando que las reacciones de radicales OH con cetonas insaturadas proceden a través un mecanismo que involucra un complejo debido al enlace de hidrógeno entre el radical OH y el grupo carbonilo (Blanco y colab., 2012). Una tendencia similar ha sido previamente discutida para las reacciones de radicales OH con otros compuestos oxigenados (Mellouki y colab., 2003).

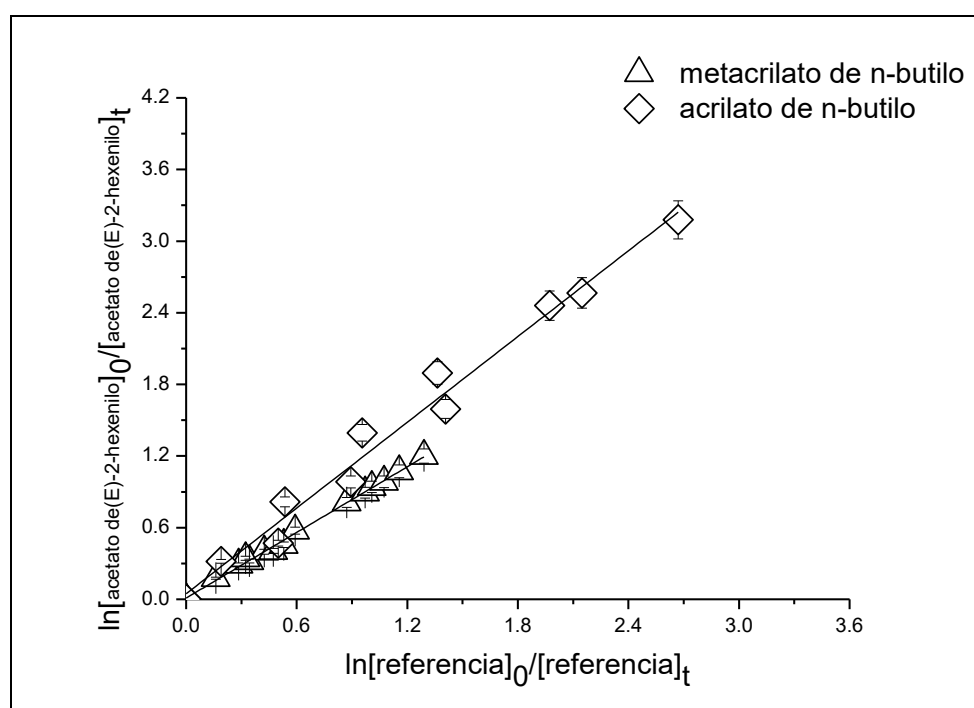
Como puede observarse en las reacciones de radicales OH con los ésteres insaturados, las reacciones de radicales OH con cetonas insaturadas muestran un incremento en la reactividad hacia el ataque electrofílico por el radical OH al incrementarse la sustitución debido al grupo metilo en el doble enlace, esto es debido, como fue mencionado previamente, al efecto inductivo positivo de este grupo a la densidad electrónica del doble enlace en estos compuestos insaturados (Tabla 7.5).

### **7.3. Estudio cinético de las reacciones de átomos de Cl con acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona a 298 K**

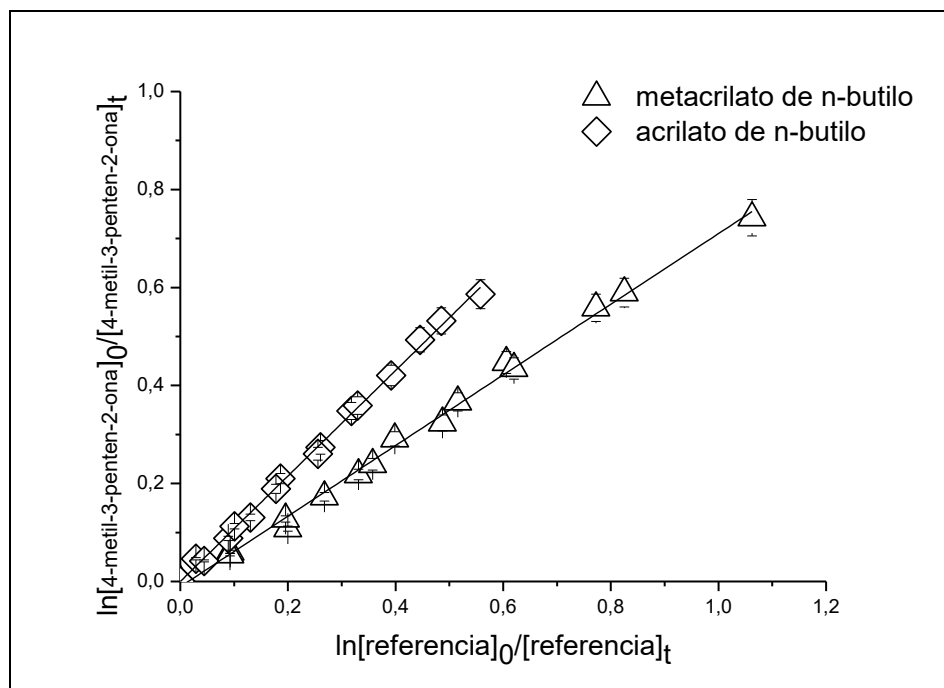
Las constantes de velocidad para las reacciones de átomos de Cl acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona fueron determinadas a  $(298 \pm 1) \text{ K}$  y  $(750 \pm 10) \text{ Torr}$  de nitrógeno relativas a acrilato de *n*-butilo y metacrilato de *n*-butilo. En las

Figuras 7.21 y 7.22 se muestran los datos cinéticos de dos experimentos con dos compuestos de referencia. Utilizando la ecuación del método relativo (ecuación 5.9), las constantes de velocidad para las reacciones fueron determinadas del ajuste lineal de los datos de cada experimento cinético (los gráficos cinéticos por experimento para las dos reacciones estudiadas se presentan en el anexo A.12 y A.13). Se observa una buena linealidad de los datos cinéticos con una intercepción prácticamente cero, denotando que la contribución de reacciones secundarias es despreciable.

En la Tabla 7.6, se muestran las relaciones entre las constantes  $k_{\text{VOC}}/k_{\text{referencia}}$  y las constantes obtenidas para las reacciones de átomos de Cl con los COVs estudiados. Estas constantes de velocidad de las reacciones de átomos de Cl con acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona son las primeras determinaciones informadas, por lo tanto, una comparación directa con resultados previos para las mismas reacciones no es posible.



**Figura 7.21.** Gráfico cinético de la reacción de átomos de Cl con acetato de (*E*)-2-hexenilo medido relativo a metacrilato de *n*-butilo y acrilato de *n*-butilo a  $(298 \pm 1)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.



**Figura 7.22.** Gráfico cinético de la reacción de átomos Cl con 4-metil-3-penten-2-ona medido relativo a metacrilato de *n*-butilo y acrilato de *n*-butilo a  $(298 \pm 1)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

**Tabla 7.6.** Relación de  $k_{\text{VOC}}/k_{\text{Referencia}}$  y constantes de velocidad para las reacciones de átomos de Cl con acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona a  $(298 \pm 1)$  K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno.

| Reacciones                                 | Compuestos de referencia        | $k_{\text{VOC}}/k_{\text{Referencia}}$ | $k_{\text{VOC}} \times 10^{10}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|--|---------------------------------|--|---|
| acetato de ( <i>E</i> )-2-hexenilo<br>+ Cl | metacrilato de <i>n</i> -butilo | $0,84 \pm 0,05$                        | $3,0 \pm 0,9$   |
|  | metacrilato de <i>n</i> -butilo | $0,91 \pm 0,01$                        | $3,3 \pm 0,8$   |
|  | acrilato de <i>n</i> -butilo    | $1,23 \pm 0,04$                        | $3,1 \pm 1,1$   |
|  | acrilato de <i>n</i> -butilo    | $1,21 \pm 0,07$                        | $3,0 \pm 1,1$   |
|  | <b>promedio</b>                 |  | <b><math>3,1 \pm 1,1</math></b>   |
| 4-metil-3-penten-2-ona<br>+ Cl             | metacrilato de <i>n</i> -butilo | $0,75 \pm 0,02$                        | $2,7 \pm 0,7$   |
|  | metacrilato de <i>n</i> -butilo | $0,71 \pm 0,01$                        | $2,6 \pm 0,7$   |
|  | acrilato de <i>n</i> -butilo    | $1,08 \pm 0,02$                        | $2,7 \pm 0,9$   |
|  | acrilato de <i>n</i> -butilo    | $1,07 \pm 0,02$                        | $2,7 \pm 0,9$   |
|  | <b>promedio</b>                 |  | <b><math>2,7 \pm 0,9</math></b>   |

Las constantes de velocidad entre referencias y entre experimentos presentan buena reproducibilidad. Por consiguiente, se recomienda los valores promedio como de constantes de velocidad para estas reacciones.

Dada la ausencia de determinaciones experimentales previas de las constantes de velocidad para estas reacciones, éstas se comparan con valores estimados empleando la correlación de reactividad de los COVs con átomos de Cl con el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de compuestos insaturados presentados por Blanco y colab. (2009b). Esta correlación de Blanco y colab. (2009b) para distintos compuestos oxigenados es la siguiente:

$$\ln k_{\text{Cl}} (\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}) = - (0,1 \pm 0,1) E_{\text{HOMO}} - (21,2 \pm 2,9) \quad (\text{Ec.7.3})$$

Como fue mencionado previamente en el apartado anterior, los valores obtenidos de  $E_{\text{HOMO}}$  para acetato de (*E*)-2-hexenilo fue 9,86 eV y para 4-metil-3-penten-2-ona fue 9,74 eV y con estos valores de  $E_{\text{HOMO}}$  se calcularon los siguientes valores de constantes de velocidad empleando la ecuación 7.3:  $k_{(\text{acetato de } (E)\text{-2-hexenilo}+\text{Cl})} = 2,31 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  y  $k_{(4\text{-metil-3-penten-2-ona}+\text{Cl})} = 2,34 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , respectivamente. Estos valores estimados, dentro de los límites del error experimental, presentan un buen acuerdo con las constantes de velocidad para las reacciones estudiadas.

### 7.3.1 Tendencia de reactividad de ésteres y cetonas insaturadas debido a la reacción con átomos de Cl

Es interesante comparar los valores de las constantes de velocidad determinados en este trabajo con los valores disponibles en literatura de las constantes de velocidad para las reacciones de los átomos de Cl con otros COVs insaturados (Tabla 7.7).

Como fue mencionado en la sección 7.2.1, la base de datos cinéticos para las reacciones de los oxidantes atmosféricos con las cetonas insaturadas es limitada (Calvert y colab., 2011; NIST Chemical Kinetics Database). Blanco y colab. (2012) también han reportado las constantes de velocidad para las reacciones de átomos de Cl con cetonas  $\alpha$ -insaturadas (5-hexen-2-ona, 3-penten-2-ona y 4-hexen-3-ona).

La Tabla 7.7 muestra que los ésteres y cetonas insaturados son más reactivos frente a los átomos de Cl que con radicales OH (Tabla 7.5). Por otra parte, el efecto inductivo de los sustituyentes alquílicos sobre la constante de velocidad en las reacciones de átomos de Cl con estos COVs es menor que con las reacciones de

radicales OH. Esto ocurre debido a que las constantes de velocidad para las reacciones de átomos de Cl con los COVs insaturados están próximas al límite cinético de la teoría de las colisiones de gases (Blanco y colab., 2009a; Blanco y colab., 2009b; Calvert y colab., 2011).

**Tabla 7.7.** Comparación de las constantes de velocidad para las reacciones de átomos de Cl con una serie de ésteres (acetatos) y cetonas insaturados a 298 K y presión atmosférica

| Ésteres insaturados  | $k_{Cl} \times 10^{10}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|--|---|
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$<br>acetato de vinilo   | $(2,68 \pm 0,91)^a$   |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$<br>acetato de alilo   | $(1,30 \pm 0,45)^a$   |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$<br>acetato de ( <i>E</i> )-2-hexenilo | $(3,1 \pm 1,1)^b$   |
| Cetonas insaturadas  | $k_{Cl} \times 10^{10}$<br>( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$<br>3-metil-3-buten-2-ona                                      | $(2,38 \pm 0,26)^c$   |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$<br>3-metil-3-penten-2-ona                            | $(3,00 \pm 0,34)^c$   |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$<br>5-hexen-2-ona   | $(3,15 \pm 0,50)^d$   |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3$<br>3-penten-2-ona   | $(2,53 \pm 0,54)^d$   |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3$<br>4-hexen-3-ona   | $(3,00 \pm 0,58)^d$   |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$<br>4-metil-3-penten-2-ona  | $(2,7 \pm 0,9)^b$   |

<sup>a</sup> (Blanco y colab., 2009a), <sup>b</sup> (Este trabajo), <sup>c</sup> (Wang y colab., 2015), <sup>d</sup> (Blanco y colab., 2012).

#### 7.4. Bibliografía

Atkinson, R. A structure activity relationship for the estimation of the rate coefficients for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds. *Int. J. Chem. Kin.* **1987**, 19, 799–828

Alvarado, A.; Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M., Atkinson, R. y Arey, J. Products of the gas-phase reactions of O(<sup>3</sup>P) atoms and O<sub>3</sub> with α-pinene and 1,2-dimethyl-1-cyclohexene. *J. Geophys. Res.* **1998**, 103, 25541–25551

Atkinson, R.; Arey, J.; Aschmann, S.M. y Tuazon, E.C. Formation of O(<sup>3</sup>P) atoms and epoxides from the gas-phase reaction of O<sub>3</sub> with isoprene. *Res. Chem. Intermediat.* **1994**, 20, 385–394

Atkinson, R.; Arey, J.; Aschmann, S. M.; Corchnoy, S. B. y Shu, Y. Rate constants for the gas phase reactions of *cis*-3-hexen-1-ol, *cis*-3-hexenylacetate and linalool with OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub> at 296 K, and OH radical formation yields from O<sub>3</sub> reactions. *Int. J. Chem. Kinet.* **1995**, 27, 941–955

Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M. A. The Cl-initiated oxidation of CH<sub>3</sub>C(O)OCH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>C(O)OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, and CH<sub>2</sub>=CHC(O)O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> in the troposphere. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2009a**, 16, 641–648

Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M. A. Temperature dependent rate coefficients for the reactions of Cl atoms with methyl meth-acrylate, methyl acrylate and butyl methacrylate at atmospheric pressure. *Atmos. Environ.* **2009b**, 43, 5996–6002

Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M. A. OH-initiated degradation of unsaturated esters in the atmosphere: kinetics in the temperature range of 287–313 K. *J. Phys. Chem. A*, **2009c**, 113, 5958–5965

Blanco, M. B., Barnes, I. y Wiesen, P. Kinetic investigation of the OH radical and Cl atom initiated degradation of unsaturated ketones at atmospheric pressure and 298 K. *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 6033–6040

Calvert, J. G.; Atkinson, R.; Kerr, J. A.; Madronich, S.; Moortgat, G. K.; Wallington, T. J y Yarwood, G. *The mechanisms of atmospheric oxidation of the alkenes*. Oxford University Press, Oxford, UK. **2000**

Calvert, J. G.; Mellouki, A.; Orlando, J. J.; Pilling, M. J. y Wallington, T. J. *The mechanisms of atmospheric oxidation of the oxygenates*. Oxford University Press, New York. **2011**

Calvert, J. G.; Orlando, J. J.; Stockwell, W. R. y Wallington, T. J. *The mechanisms of reaction influencing atmospheric ozone*. Oxford University Press, Oxford. **2015**

Cometto, P. M.; Dalmaso, P. R.; Taccone, R. A.; Lane, S. I.; Oussar, F.; Daele, V.; Mellouki, A. y Le Bras, G. Rate coefficients for the reaction of OH with a series of unsaturated alcohols between 263 and 371 K. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 4444–4450

Dixon, A. R.; Xue, T. y Sanov, A. Spectroscopy of ethylenedione. *Angew. Int. Ed.* **2015**, 54, 8764–8767

Gao, T.; Andino, J. M; Rivera, C. C. y Francisco Márquez, M. Rate Constants of the gas-phase reactions of OH radicals with *trans*-2-hexenal, *trans*-2-octenal, and *trans*-2-nonenal. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2009**, 41, 483–489

- Gaona Colmán, E.; Blanco, M. B.; Barnes, I. y Teruel, M. Gas phase kinetics for the ozonolysis of *n*-butyl methacrylate, ethyl crotonate and vinyl propionate under atmospheric conditions. *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, 579, 11–15
- Gibilisco, R. G.; Santiago, A. N. y Teruel, M. A. OH-initiated degradation of a series of hexenols in the troposphere. Rate coefficients at 298K and 1 atm. *Atmos. Environ.* **2013**, 77, 358–364
- Grosjean, E.; Grosjean, D. Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with 1-alkenes. *Atmos. Environ.* **1996**, 30, 24, 4107–4113
- Grosjean, E. y Grosjean, D. The gas phase reaction of unsaturated oxygenates with ozone: carbonyl products and comparison with the alkene-ozone reaction. *J. Atmos. Chem.* **1997**, 27, 271–289
- Grosjean, E.; Grosjean, D. y Seinfeld, J. H. Gas-phase reaction of ozone with *trans*-2-hexenal, *trans*-2-hexenyl acetate, ethylvinyl ketone, and 6-methyl-5-hepten-2-one. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996b**, 28, 373–382
- Grosjean, E.; Williams II, E. L. y Grosjean, D. Atmospheric chemistry of acrolein. *Sci. Total Environ.* **1994a**, 153, 195–202
- Grosjean, D. y Williams II, E. L. Compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships. Unsaturated aliphatics. *Atmos. Environ.* **1992**, 26, 1395–1405
- Kramp, F. y Paulson, S. E. The gas phase reaction of ozone with 1,3-butadiene: formation yields of some toxic products. *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 35–43
- Kwok, E. S. C. y Atkinson, R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using structure-reactivity relationship. Update. *Atmos. Environ.* **1995**, 29, 1685–1695
- McGillen, M. R.; Carey, T. J., Archibald, A.T.; Wenger, J. C.; Shallcross, D.E. y Percival, C.J. Structure-activity relationship (SAR) for the gas-phase ozonolysis of aliphatic alkenes and dialkenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1757–1768.
- Miller, F. A. y Fateley, W. G. The infrared spectrum of carbon suboxide. *Spectrochim. Acta.* **1964**, 20, 253–266
- NIST-Chemical Kinetics Database on the Web–Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.3, Data Version, **2011**
- Paulson, S. E.; Chung, M.; Sen, A. D. y Orzechowska, G. Measurement of OH radical formation from the reaction of ozone with several biogenic alkenes. *J. Geophys. Res.* **1998**, 103, D19, 25, 533–539
- Paulson, S.E.; Flagan, R.C. y Seinfeld, J.H. Atmospheric photooxidation of isoprene part II: the ozone–isoprene reaction. *Int. J. Chem. Kin.* **1992**, 24, 103–125



- Picquet-Varrault, B.; Doussin, J.F.; Durand-Jolibois, R.; Pirali, O. y Carlier, P. Kinetic and mechanism study of the atmospheric oxidation by OH radicals of allyl acetate. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 4081–4086
- Rickard, A. R.; Johnson, D.; McGill, C. D. y Marston, G. OH Yields in the gas-phase reactions of ozone with alkenes. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, 103, 7656–7664
- Treacy, J.; Hag, M. E.; O' Farrell, D. y Sidebottom. H. Ber. Reactions of ozone with unsaturated organic compounds. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3, 422–427
- Uchida, R.; Sato, K. y Imamura, T. Gas-phase ozone reactions with  $\alpha$ -3-hexenal and  $\alpha$ -3-hexenol: formation yields of OH radical, propanal, and ethane. *Chem. Lett.* **2015**, 44, 457–458
- Wang, J.; Zhou, L.; Wang, W. y Ge, M. Gas-phase reaction of two unsaturated ketones with atomic Cl and O<sub>3</sub>: kinetics and products. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 12000–12012

# **CAPÍTULO 8**

## **Implicancias atmosféricas y conclusiones**

## 8. Implicancias atmosféricas y conclusiones

### 8.1. Tiempo de residencia de los COVs en la tropósfera

El tiempo de residencia de un determinado COV en la tropósfera indica la permanencia de este COV en la tropósfera antes de su remoción por reacciones con los oxidantes atmosféricos, fotólisis y/o por deposiciones húmedas o secas. El tiempo de residencia o de vida se define como el tiempo necesario para que la concentración de un determinado COV se reduzca a 1/e de su valor inicial. De esta manera, para reacciones bimoleculares se obtiene la siguiente expresión de velocidad:



$$\frac{d[\text{COV}]}{dt} = -k_{\text{COV}} \times [\text{oxidante}] \times [\text{COV}] \quad (\text{Ec. 8.1})$$

Donde, COV es el compuesto orgánico volátil de interés, oxidante es la especie reactiva presente en la tropósfera (OH, O<sub>3</sub>, Cl o NO<sub>3</sub>), k<sub>COV</sub> es la constante de velocidad de la reacción del COV con el oxidante. Integrando la ecuación 8.1 entre un tiempo t=0 y tiempo t, se obtiene:

$$\ln \frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t} = k_{\text{COV}} \times [\text{oxidante}]_t \quad (\text{Ec. 8.2})$$

Cuando [COV]<sub>t</sub>=1/e [COV]<sub>0</sub>, entonces, t= τ, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{COV}} \times [\text{oxidante}]} \quad (\text{Ec. 8.3})$$

De esta manera, se obtiene la ecuación 8.3 que permite determinar el tiempo de residencia de un determinado COV en la tropósfera debido a la reacción con un determinado oxidante.

#### 8.1.1. Tiempos de residencia de los COVs estudiados en este trabajo

Para determinar los tiempos de residencia en la tropósfera de los compuestos estudiados en este trabajo se necesitan conocer las concentraciones medias troposféricas del oxidante en cuestión y las constantes de velocidad de reacción de los mismos con los principales oxidantes atmosféricos (radicales OH, Cl o NO<sub>3</sub> y moléculas de O<sub>3</sub>,). A continuación se presentan las concentraciones típicas de los oxidantes troposféricos de

literatura y las constantes de velocidad de las reacciones de los COVs con los oxidantes determinadas en este trabajo, complementadas con las de literatura para aquellas reacciones no estudiadas en este trabajo.

Concentraciones típicas troposféricas de los oxidantes:

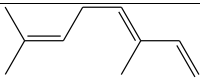
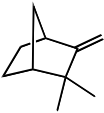
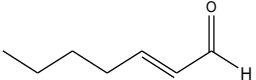
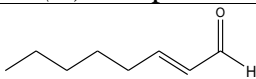
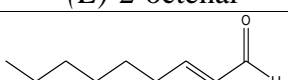
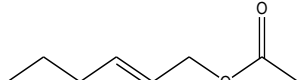
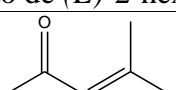
- $[\text{OH}] = 2 \times 10^6$  radicales  $\text{cm}^{-3}$  (Hein y colab., 1997), promedio de 12 h, medidos durante el día.
- $[\text{O}_3] = 7 \times 10^{11}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$  (Logan, 1985), promedio de 24 h.
- $[\text{NO}_3] = 5 \times 10^8$  radicales  $\text{cm}^{-3}$  (Shu y Atkinson, 1995), promedio de 12 h, medidos durante horas nocturnas.
- $[\text{Cl}] = 1 \times 10^4$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  (Wingenter y colab., 1996), promedio entre la capa límite marina y área urbanas.

Constantes de velocidad de los COVs de interés debido a las reacciones con los oxidantes atmosféricos (en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).

- **$\beta$ -ocimeno:**  $k_{\text{OH}} = 2,4 \times 10^{-10}$  (este trabajo),  $k_{\text{O}_3} = 3,7 \times 10^{-16}$  (este trabajo),  $k_{\text{NO}_3} = 2,4 \times 10^{-11}$  (Atkinson y colab., 1985),  $k_{\text{Cl}} = 5,5 \times 10^{-10}$  (este trabajo).
- **Canfeno:**  $k_{\text{OH}} = 5,1 \times 10^{-11}$  (este trabajo),  $k_{\text{O}_3} = 5,1 \times 10^{-19}$  (este trabajo),  $k_{\text{NO}_3} = 6,5 \times 10^{-13}$  (Atkinson y colab., 1990),  $k_{\text{Cl}} = 3,2 \times 10^{-10}$  (este trabajo).
- **(E)-2-heptenal:**  $k_{\text{OH}} = 2,45 \times 10^{-11}$  (NIST Chemical Kinetics Database),  $k_{\text{O}_3} = 2,5 \times 10^{-18}$  (este trabajo),  $k_{\text{NO}_3} = 5,3 \times 10^{-15}$  (Kerdouci y colab., 2012),  $k_{\text{Cl}} = 2,40 \times 10^{-10}$  (Rodríguez y colab., 2005).
- **(E)-2-octenal:**  $k_{\text{OH}} = 4,05 \times 10^{-11}$  (Gao y colab., 2009),  $k_{\text{O}_3} = 2,4 \times 10^{-18}$  (este trabajo),  $k_{\text{NO}_3} = 5,6 \times 10^{-15}$  (Kerdouci y colab., 2012)
- **(E)-2-nonenal:**  $k_{\text{OH}} = 4,35 \times 10^{-11}$  (Gao y colab., 2009),  $k_{\text{O}_3} = 2,1 \times 10^{-18}$  (este trabajo)
- **acetato de (E)-2-hexenilo:**  $k_{\text{OH}} = 6,9 \times 10^{-11}$  (este trabajo),  $k_{\text{O}_3} = 2,18 \times 10^{-17}$  (Grosjean y colab., 1996a),  $k_{\text{Cl}} = 3,1 \times 10^{-10}$  (este trabajo).
- **4-metil-3-penten-2-ona:**  $k_{\text{OH}} = 1,0 \times 10^{-10}$  (este trabajo),  $k_{\text{O}_3} = 8,3 \times 10^{-18}$  (Sato y colab., 2004),  $k_{\text{NO}_3} = 1,44 \times 10^{-13}$  (Canosa Mas y colab., 2005),  $k_{\text{Cl}} = 2,7 \times 10^{-10}$  (este trabajo).

Los tiempos de residencia de estos compuestos calculados debido a las reacciones con los principales oxidantes atmosféricos se presentan en la Tabla 8.1.

**Tabla 8.1.** Tiempos de residencia de los COVs de interés en la tropósfera debido a sus reacciones con los oxidantes OH, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> y Cl (en negrita los tiempos de residencia obtenidos debido a las reacciones estudiadas en esta tesis)

| COVs  | $\tau_{OH}$<br>(horas) | $\tau_{O_3}$<br>(días)  | $\tau_{NO_3}$<br>(horas) | $\tau_{Cl}$<br>(días) |
|---|------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|
| <br>$\beta$ -ocimeno                     | <b>0,6</b>             | <b>0,04</b><br>(1 hora) | 0,02<br>(1 minuto)       | <b>2</b>              |
| <br>canfeno                              | <b>3</b>               | <b>33</b>               | 1                        | <b>4</b>              |
| <br>( <i>E</i> )-2-heptenal              | 6                      | <b>7</b>                | 2                        | 5                     |
| <br>( <i>E</i> )-2-octenal               | 3                      | <b>7</b>                | 2                        | -                     |
| <br>( <i>E</i> )-2-nonenal              | 3                      | <b>8</b>                | -                        | -                     |
| <br>acetato de ( <i>E</i> )-2-hexenilo | <b>2</b>               | 0,8                     | -                        | <b>4</b>              |
| <br>4-metil-3-penten-2-ona             | <b>1</b>               | 2                       | 4                        | <b>4</b>              |

En la Tabla 8.1, puede observarse que las principales vías de remoción de estos COVs de la tropósfera son las reacciones con radicales OH y NO<sub>3</sub>, ya que sus tiempos de residencia son de horas o tan solo minutos. Esto implica que durante el día estos COVs se degradarán principalmente debido a reacciones con radicales OH (el radical OH es un radical diurno y se requiere de luz solar para su formación), en tanto que, durante la noche la degradación de los mismos ocurrirá a través de las reacciones con radicales NO<sub>3</sub> (radical que durante el día se degrada con la luz solar). Además, los tiempos de residencia cortos indican que las degradaciones de estos COVs se desarrollarán próximas a sus fuentes de emisión y en consecuencia, presentarán un impacto atmosférico local. Por otra parte, la degradación de estos COVs con átomos de

Cl sería importante en zonas marinas o regiones muy industrializadas, ya que éstas se caracterizan por concentraciones atmosféricas relevantes de átomos de Cl (Finlayson-Pitts, 1993).

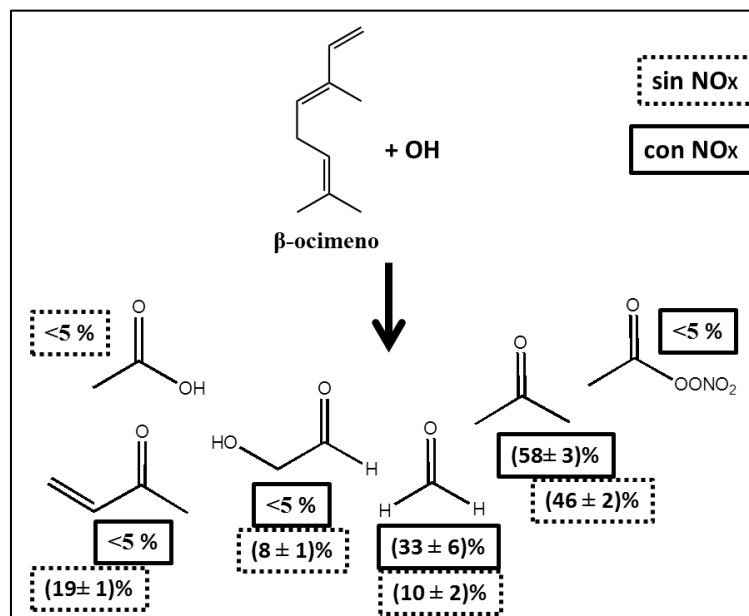
Según lo observado en la Tabla 8.1, las degradaciones de los COVs debido a las reacciones de ozonólisis son las que poseen tiempos de residencia más variado, abarcando pocas horas (reacciones  $O_3$  con acetato de (*E*)-2-hexenilo y  $O_3$  con  $\beta$ -ocimeno) hasta varios días (aproximadamente un mes, reacción  $O_3$  con canfeno). Además, es importante considerar que en determinadas zonas urbanas, con contaminación por smog fotoquímico, durante cierta cantidad de tiempo se supera el valor de la concentración típica troposférica de  $O_3$ . Por ejemplo, en un estudio reciente sobre algunas ciudades chinas (Li y colab., 2017) se ha demostrado que la concentración máxima de  $O_3$  en una 1 hora alcanza valores de  $5 \times 10^{12}$  moléculas/cm<sup>3</sup> llegando incluso hasta valores de  $1 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>3</sup>, siendo el valor establecido por el ente regulador (Agencia Nacional de Calidad de Aire, China) de  $2,5 \times 10^{12}$  moléculas/cm<sup>3</sup> como concentración máxima de  $O_3$  en 1 hora. Por lo tanto, para ciertos COVs la reacción de ozonólisis podría competir con las degradaciones de los mismos con el principal oxidante diurno (OH) o durante la noche con las reacciones de radicales  $NO_3$ . Esto indica que, si bien las constantes de velocidad de la ozonólisis con los COVs son menores a las de las reacciones con radicales OH o  $NO_3$ , éstas pueden competir con otras vías de degradación de los COVs debido a la concentración troposférica de  $O_3$ , especialmente en ambientes contaminados. Sin embargo, de todos los COVs presentados en la Tabla 8.1, la reacción de ozonólisis del canfeno puede considerarse como una vía de degradación poco importante a nivel troposférico.

## **8.2. Atmósferas contaminadas y remotas, efectos en la distribución de los productos de reacción**

Los  $NO_x$  son componentes característicos de una atmósfera contaminada, este tipo de ambiente se encuentra principalmente en grandes ciudades con parque automotor importante. Mientras que, una atmósfera considerada remota se localiza en zonas rurales, despobladas o en mar abierto, en estos ambientes se considera que la concentración de los  $NO_x$  es muy baja. En este trabajo, la distribución de productos de las reacciones de radicales OH con los monoterpenos  $\beta$ -ocimeno y canfeno, en

presencia y ausencia de  $\text{NO}_x$ , se realizó con el objetivo de analizar la influencia de los  $\text{NO}_x$  en la mencionada distribución de productos.

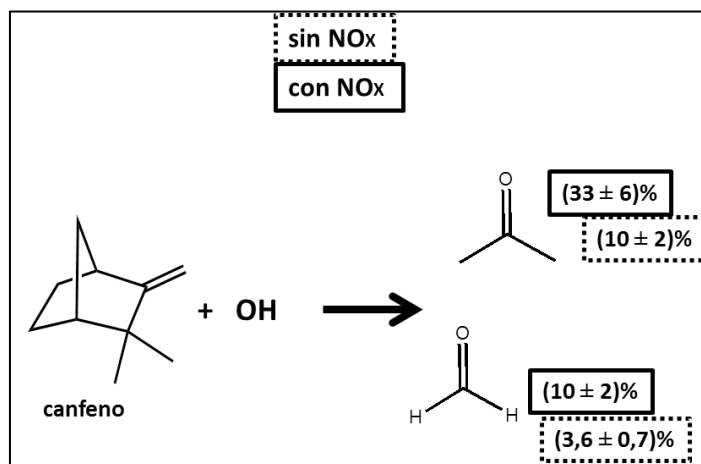
En la Figura 8.1 se presenta un esquema en el que se resumen los rendimientos los productos cuantificados en este trabajo para la reacción de  $\beta$ -ocimeno con radicales OH en presencia y ausencia de  $\text{NO}_x$ , respectivamente. Como fue presentado en la sección de Resultados (capítulo 6, sección 6.1.4), la presencia de  $\text{NO}_x$  en la reacción de  $\beta$ -ocimeno con radicales OH produjo un incremento del 12% en el rendimiento de la acetona (principal producto de reacción) y 23% en la producción de formaldehído. Por otro lado, se observó una disminución de 14% en la formación de la metil vinil cetona y una ligera disminución en el rendimiento del glicolaldehído. Además, se observó una escasa generación del producto nitrogenado nitrato de peroxiacetilo (PAN), mientras que, el ácido acético como producto de reacción en presencia de  $\text{NO}_x$  no fue detectado.



**Figura 8.1.** Esquema resumen de la distribución de productos cuantificados en este trabajo para la reacción de  $\beta$ -ocimeno con radicales OH, en presencia (líneas continuas) y ausencia de  $\text{NO}_x$  (líneas discontinuas), respectivamente.

Por otra parte, la distribución de productos de la reacción de canfeno con radicales OH también fue estudiada en presencia y ausencia de  $\text{NO}_x$ . En la Figura 8.2 se presenta un esquema indicando los rendimientos de los productos cuantificados para la reacción de canfeno con radicales OH en presencia y ausencia de  $\text{NO}_x$ , respectivamente. En ambas condiciones, los productos cuantificados fueron acetona y formaldehído. La presencia de  $\text{NO}_x$  produjo un incremento en los rendimientos de estos productos en un

factor de aproximadamente 3 veces del rendimiento correspondiente determinado en ausencia de NO<sub>x</sub>.



**Figura 8.2.** Esquema resumen de la distribución de productos cuantificados en este trabajo para la reacción de canfeno con radicales OH, en presencia (líneas continuas) y ausencia de NO<sub>x</sub> (líneas discontinuas), respectivamente.

En resumen, las dos reacciones de estos monoterpenos con radicales OH son fuentes importantes de acetona, particularmente en ambientes contaminados. Además, en estas condiciones también se favorece la formación del formaldehído como producto de reacción, aunque, el rendimiento del mismo en la reacción del canfeno con radicales OH es más bajo que en la reacción OH con β-ocimeno. En la siguiente sección se discutirá la implicancia de la acetona, formaldehído y de los otros compuestos polifuncionales como productos de reacciones de COVs a nivel atmosférico.

### 8.3. Implicancias de la formación de compuestos orgánicos polifuncionales en la tropósfera

Los COVs con dos sustituyentes metilo [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH–], [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=], y con el grupo del tipo [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C–] tienden a formar acetona durante sus degradaciones en la tropósfera. En este trabajo se observó y cuantificó la formación de acetona en las reacciones β-ocimeno y canfeno con radicales OH y con moléculas de O<sub>3</sub>. Estos monoterpenos poseen los grupos [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=] y [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH–], respectivamente. Además, también es probable la formación de acetona en la degradación de la cetona 4-metil-3-penten-2-ona, compuesto que también posee el grupo [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=]. Las simulaciones realizadas por Khan y colab. (2015) sugieren que los monoterpenos representan un 64% (46,8 Tg/año) de la fuente global de acetona. La importancia de este compuesto en la química atmosférica radica en que es fuente de radicales HO<sub>x</sub> y alcoxilos (Müller y



Brasseur, 1999). Además, en ambientes con altas concentraciones de  $\text{NO}_x$ , es una fuente de nitrato de peroxiacetilo (PAN) (Singh y colab., 1994; Singh y colab., 1995; Fischer y colab., 2014), el cual a su vez es un importante reservorio de los  $\text{NO}_x$  (PAN es compuesto termolábil que al descomponerse libera nuevamente  $\text{NO}_x$ ). Por lo tanto, la acetona posee un importante rol en la capacidad oxidativa de la tropósfera (Arnold y colab., 1997; Folkins y Chatfield, 2000). El formaldehído, al igual que la acetona, es fuente de radicales  $\text{HO}_x$  y también tiene implicancias en la capacidad oxidativa de la tropósfera (McKeen y colab. 1997).

Por otra parte, los compuestos metil vinil cetona y glicolaldehído han sido detectados como productos de la reacción de  $\beta$ -ocimeno con radicales OH, cuyas formaciones fueron favorables en ausencia de  $\text{NO}_x$ . De esta manera, la principal vía de degradación de la metil vinil cetona en la tropósfera es la reacción con radicales OH ( $\tau_{\text{OH}} = 7$  horas) (Atkinson, 1985), mientras que, el glicolaldehído se degradaría principalmente a través de la reacción con radicales OH y fotólisis, y la deposición húmeda debido a su alta solubilidad en agua (Bacher y colab., 2001).

La distribución de los productos de la ozonólisis de  $\beta$ -ocimeno indica que esta reacción es fuente de formaldehído, acetona, metil glioxal, hidroxiacetona y otros productos no identificados. Spaulding y colab. (2003) han determinado la relación mezcla del metil glioxal y de la hidroxiacetona sobre una plantación de pino ponderosa. Los autores han informado que la relación del metil glioxal fue menor a la de hidroxiacetona, lo cual es esperado ya que el metil glioxal tiene un tiempo de residencia más corto que la hidroxiacetona, dado que este aldehído se degrada por reacción con radicales OH y fotólisis. Además, es importante indicar que el metil glioxal también es un precursor para la formación de nitrato de peroxiacetilo (PAN) en atmósferas contaminadas (Fischer y colab., 2014).

Por otra parte, la degradación de los aldehídos de cadena larga ( $\geq \text{C}_6$ ) proporciona una fuente significativa de aldehídos de cadena más corta, además, de otros productos que podrían provenir de la isomerización, y en presencia de  $\text{NO}_x$  se espera puedan formar compuestos nitrogenados del tipo nitrato de peroxiacetilo, generando el transporte de los  $\text{NO}_x$  largas distancias. Los productos de los aldehídos de cadena larga identificados en este trabajo de las reacciones de ozonólisis de (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal fueron los aldehídos saturados pentanal, hexanal y heptanal, y el dialdehído glioxal.

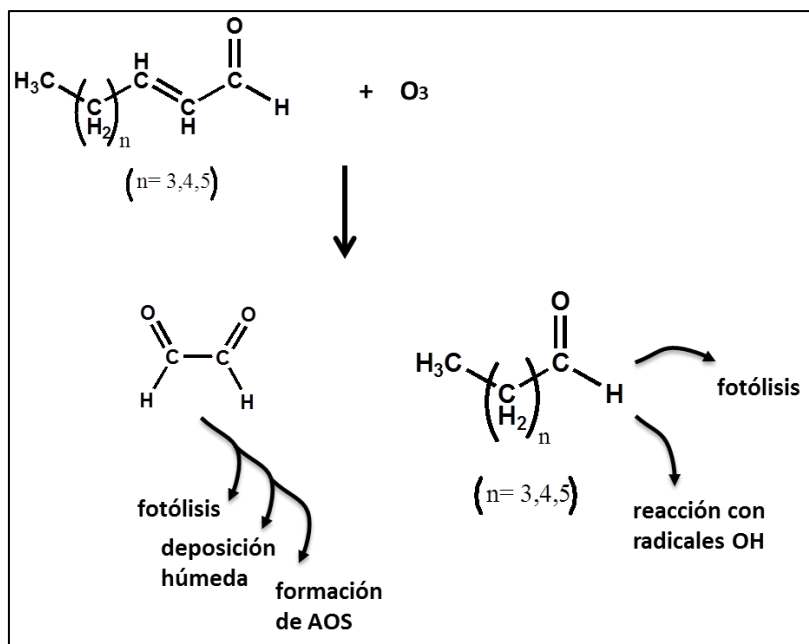
De estos productos, el dialdehído glioxal puede degradarse en la tropósfera a través de reacciones con radicales OH o vía fotólisis (Tadić y colab., 2006). Fu y colab. (2008) han estimado una producción global de glioxal de aproximadamente 45 Tg/año, sin embargo, solo la oxidación del isopreno contribuye en un 47% de esta producción global. Además, el glioxal posee un rol importante en la producción global de aerosoles orgánicos secundarios (AOS) a través de la incorporación irreversible del mismo en aerosoles acuosos o en nubes (Hastings y colab., 2005; Liggio y colab., 2005; Fu y colab., 2008; De Haan y colab., 2009; Schaefer y colab., 2015). Por ejemplo, De Haan y colab. (2009) han estimado que el glioxal puede producir 1 Tg C/año de AOS debido a reacciones consigo mismo en gotas evaporadas y que puede removerse de la tropósfera mediante deposiciones húmedas debido a su alta solubilidad en agua (Matsunaga y colab. 2007).

Los aldehídos saturados pentanal, hexanal y heptanal se degradarán en la tropósfera principalmente debido a la reacción con radicales OH y también por fotólisis, los tiempos de residencia de estos compuestos para estas vías de degradación se presentan en la Tabla 8.2. En la Figura 8.3 se presenta un resumen de las principales vías de degradación para los productos de reacción glioxal, heptanal, hexanal y pentanal.

**Tabla 8.2.** Tiempos de residencia de los aldehídos pentanal, hexanal y heptanal debido a su reacción con radicales OH y fotólisis, respectivamente.

| Aldehídos saturados | $\tau_{OH}$<br>(horas) | $\tau_j^*$<br>(horas) |
|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Pentanal            | 5,1 <sup>a</sup>       | 17 <sup>a</sup>       |
| Hexanal             | 4,9 <sup>b</sup>       | <48 <sup>b</sup>      |
| Heptanal            | 4,7 <sup>c</sup>       | 17 <sup>d</sup>       |

\*  $j$  constante de fotólisis, <sup>a</sup> (Tadić y colab., 2001), <sup>b</sup> (Jiménez y colab., 2007), <sup>c</sup> (Albaladejo y colab., 2002), <sup>d</sup> (Paulson y colab., 2006) (para el cálculo de  $\tau_{OH}$  se consideró concentración  $[OH] = 2 \times 10^6$  molécula  $cm^{-3}$ )



**Figura 8.3.** Esquema resumen del destino en la tropósfera de los principales productos de la oxidación iniciada por moléculas de  $O_3$  con los aldehídos (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal.

Estos aldehídos han sido detectados en atmósferas urbanas, rurales y en bosques (Ciccioli y colab., 1993; Grosjean y colab., 1996b; Hurst Bowman y colab., 2003; Guo y colab., 2016). Las degradaciones de pentanal, hexanal, heptanal y glioxal producirán radicales libres que pueden contribuir a la formación  $O_3$ , y en presencia de  $NO_x$  podrían formar compuestos nitrogenados como nitratos o peroxinitratos transportando las especies  $NO_x$  hacia atmósferas remotas.

En resumen, los productos oxigenados polifuncionales identificados en las reacciones estudiadas se degradarán nuevamente en la tropósfera principalmente por reacciones con radicales OH. Para los aldehídos, la fotólisis también es una vía importante de degradación, además, dependiendo de la solubilidad en agua, la deposición húmeda aparece como otra vía de remoción de la tropósfera. En atmósferas contaminadas es posible la formación de compuestos nitrogenados, los cuales podrían transportar los  $NO_x$  hacia atmósferas remotas. De esta manera, estos compuestos contribuyen en diversos grados a la capacidad oxidativa de la tropósfera.

#### 8.4. Conclusiones

Se determinaron las constantes de velocidad para las reacciones de los monoterpenos  $\beta$ -ocimeno y canfeno con radicales OH y moléculas de  $O_3$  en el intervalo de temperatura 288–311 K utilizando una cámara de cuarzo con detección por FTIR

(objetivo 1). Estas constantes han presentado un buen acuerdo con determinaciones previas de literatura (en los casos en los que existían dichas determinaciones). Se ha observado que la dependencia de las constantes de velocidad para las reacciones de  $\beta$ -ocimeno y canfeno con radicales OH presentan una dependencia negativa con la temperatura, mientras que, las constantes de velocidad para las reacciones  $\beta$ -ocimeno y canfeno con moléculas de  $O_3$  presentan dependencia positiva con la temperatura. Además, se obtuvieron las constantes de velocidad para las reacciones  $\beta$ -ocimeno y canfeno con átomos de Cl a 298 K, siendo estas constantes de velocidad las primeras determinaciones para estas reacciones.

Se identificaron y cuantificaron los productos de reacción para las reacciones de  $\beta$ -ocimeno y canfeno con radicales OH, en presencia y ausencia de  $NO_x$  (objetivo 2). Se han cuantificado varios productos polifuncionales oxigenados para ambas reacciones. El compuesto carbonílico acetona se observó como principal producto de reacción en la reacción de  $\beta$ -ocimeno con radicales OH y además, se observó que su formación se ve favorecida en presencia de  $NO_x$ . Mientras que, para la reacción de canfeno con radicales OH los productos cuantificados fueron acetona y formaldehído, si bien no son los productos principales, se observó que la formación de los mismos también se favorece en presencia de  $NO_x$ .

Se identificaron y cuantificaron los productos de reacción para las reacciones de  $\beta$ -ocimeno y canfeno con moléculas de  $O_3$  en ausencia de  $NO_x$  (objetivo 2). Para la reacción de  $\beta$ -ocimeno con moléculas de  $O_3$  se han cuantificado varios productos polifuncionales oxigenados, siendo estas cuantificaciones las primeras reportadas en ausencia de  $NO_x$ , además de cuantificar por primera vez para esta reacción el compuesto hidroxiacetona. En tanto que, para la reacción de canfeno con moléculas de  $O_3$  el único producto cuantificado fue formaldehído, sin embargo, esta cuantificación es la primera informada para el formaldehído como producto de la reacción en cuestión.

Se propusieron los mecanismos de degradación para las reacciones de  $\beta$ -ocimeno y canfeno con radicales OH en presencia y ausencia de  $NO_x$ , y con moléculas de  $O_3$  en ausencia de  $NO_x$  (objetivo 3). En cada uno de estos mecanismos se han propuesto las vías principales por las cuales se inicia la reacción.

Se determinaron las constantes de velocidad para las reacciones de los aldehídos insaturados (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal con moléculas de  $O_3$  a 208 K (objetivo 4). Estas determinaciones constituyen las primeras para estas reacciones,

además, se observó que la reactividad de estos aldehídos insaturados con la molécula de  $O_3$  no está influenciada por la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Se identificaron y cuantificaron los productos de reacción para las reacciones (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal con moléculas de  $O_3$  en ausencia de  $NO_x$  (objetivo 5). Se han determinado por primera vez los productos de reacción para estas reacciones, donde los principales productos fueron una serie de aldehídos saturados y el aldehído dicarbonílico glioxal.

Se propusieron los mecanismos de degradación para las reacciones (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal y (*E*)-2-nonenal con moléculas de  $O_3$  en ausencia de  $NO_x$  (objetivo 6).

Se determinaron las constantes de velocidad en fase gaseosa de las reacciones de los compuestos oxigenados acetato de (*E*)-2-hexenilo y 4-metil-3-penten-2-ona con radicales OH y átomos de Cl a 298 K y presión atmosférica mediante el empleo de una cámara de simulación atmosférica colapsable de teflón con CG-FID (objetivo 7). Estas determinaciones de las constantes de velocidad son las primeras informadas para estas reacciones.

Se analizó la reactividad de los compuestos estudiados y de sus productos de oxidación frente a la adición electrofílica de los diversos oxidantes atmosféricos (OH,  $O_3$  y Cl), mediante relaciones de estructura-reactividad, energía libre y comparación con estudios previos de literatura (objetivo 8).

Se evaluó el impacto atmosférico de las reacciones en estudio calculando los tiempos de residencia y se evaluó el posible impacto atmosférico de sus distintas vías de degradación en la tropósfera a través de los productos de reacción formados (objetivo 9).

## 8.5. Bibliografía

Albaladejo, J.; Ballesteros, B.; Jimenez, E.; Martin, P. y Martínez, E. A PLP-LIF kinetic study of the atmospheric reactivity of a series of C4–C7 saturated and unsaturated aliphatic aldehydes with OH. *Atmos. Environ.*, **2002**, 36, 3231–3239

Arnold, F.; Bürger, V.; Droste-Fanke, B.; Grimm, F.; Krieger, A.; Schneider, J. Y Stilp, T. Acetone in the upper troposphere and lower stratosphere: Impact on trace gases and aerosols. *Geophys. Res. Lett.* **1997**, 24, 3017–3020

Atkinson, R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* **1985**, 69–201

Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Arthur, M. W. y Pitts, J. N. Jr. Kinetics and atmospheric implications of the gas-phase reactions of NO<sub>3</sub> radicals with a series of monoterpenes and related organics at 294 ± 2 K. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, 19, 159–163

Atkinson, R.; Aschmann, S. M. y Arey, J. Rate constants for the gas-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub> with sabinene and camphene at 296 ± 2 K. *Atmos. Environ. Part A* **1990**, 24, 10, 2647–2654.

Bacher, C.; Tyndall, G. S. y Orlando, J. J. The atmospheric chemistry of glycolaldehyde. *J. Atmos. Chem.* **2001**, 39, 171–189

Canosa-Mas, C. E.; Flugge, M. L.; King, M. D. y Wayne, R. P. An experimental study of the gas-phase reaction of the NO<sub>3</sub> radical with α, β-unsaturated carbonyl compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 643–650

Ciccioli, P.; Brabecaleoni, E.; Frattoni, M.; Cecinato, A. y Brachetti, A. Ubiquitous occurrence of semi-volatile carbonyl compounds in tropospheric samples and their possible sources. *Atmos. Environ.* **1993**, 27A, 12, 1891–1901

De Haan, D. O.; Corrigan, A. L.; Tolbert, M. A.; Jimenez, J. L.; Wood, S. E.; Turley, J. J. Secondary organic aerosol formation by self-reactions of methylglyoxal and glyoxal in evaporating droplets. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 8184–8190

Finlayson-Pitts, B. J. Chlorine atoms as a potential tropospheric oxidant in the marine boundary layer. *Res. Chem. Intermediat.* **1993**, 19, 3, 235–249

Fischer, E. V.; Jacob, D. J.; Yantosca, R.M.; Sulprizio, M.P.; Millet, D. B.; Mao, J.; Paulot, F.; Singh, H. B.; Roiger, A.; Ries, L.; Taulbot, R.W.; Dzepina, K. y Pandey Deolal, S. Atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN): a global budget and source attribution. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, 14, 2679–2698

Folkins, I. y Chatfield, R. Impact of acetone on ozone production and OH in the upper troposphere at high NO<sub>x</sub>. *J. Geophys. Res.* **2000**, 105, D9, 11,585–11,599

Fu, T. M.; Jacob, D. J.; Wittrock, F.; Burrows, J. P.; Vrekoussis, M. y Henze, D. K. Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols. *J. Geophys. Res.* **2008**, 113, D15303

Gao, J. T.; Andino, M.; Rivera, C. C. y Francisco Márquez, M. Rate constants of the gas-phase reactions of OH radicals with *trans*-2-hexenal, *trans*-2-octenal, and *trans*-2-nonenal. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2009**, 41, 483–489

Grosjean, E.; Grosjean, D. y Seinfeld, J. H. Gas-phase reaction of ozone with *trans*-2-hexenal, *trans*-2-hexenyl acetate, ethyl vinyl ketone, and 6-methyl-5-hepten-2-one. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996a**, 28, 373–382

Grosjean, E.; Grosjean, D.; Fraser, M. P. y Cass, G. R. Air quality model evaluation data for organics. 2. C1-C14 carbonyls in Los Angeles air. *Environ. Sci. Technol.* **1996b**, 30, 2687–2703

Guo, S.; Chen, M. y Tan, J. seasonal and diurnal characteristics of atmospheric carbonyls in Nanning, China. *Atmos. Res.* **2016**, 169, 46–53

Hastings, W. P.; Koehler, C. A.; Bailey, E. L.; De Haan, D. O. Secondary organic aerosol formation by glyoxal hydration and oligomer formation: humidity effects and equilibrium shifts during analysis. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 8728–873

Hurst Bowman, J.; Barket, Jr. D. y Shepson, P. B. Atmospheric chemistry of nonanal. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 2218–2225

Jiménez, E.; Lanza, B.; Martínez, E. y Albaladejo, J. Daytime tropospheric loss of hexanal and trans-2-hexenal: OH kinetics and UV photolysis. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, 7, 1565–1574

Kerdouci, J.; Picquet-Varrault, B.; Durand-Jolibois, R.; Gaimoz, C. y Doussin, J. F. An experimental study of the gas-phase reactions of NO<sub>3</sub> radicals with a series of unsaturated aldehydes: trans-2-hexenal, trans-2-heptenal, and trans-2-octenal. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 41, 0135–0142

Khan, M. A. H.; Cooke, M. C.; Utembe, S. R.; Archibald, A. T.; Maxwell, P.; Worris, W. C.; Xiao, P.; Derwent, R. G.; Jenkin, M. E.; Percival, C. J.; Walsh, R. C.; Young, Simmonds, P. G.; Nickless, G.; O'Doherty, S. y Shallcross, D. E. A study of global atmospheric budget and distribution of acetone using global atmospheric model STOCHEM-CRI. *Atmos. Environ.* **2015**, 112, 269–277

Li, G.; Bei, N.; Cao, J.; Wu, J.; Long, X.; Feng, T.; Dai, W.; Liu, S.; Zhang, Q. y Tie, X. Widespread and persistent ozone pollution in eastern China during the non-winter season of 2015: observations and source attributions. *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, 17, 2759–2774

Liggio, J.; Li, S. M.; McLaren, R. Reactive uptake of glyoxal by particulate matter. *J. Geophys. Res.* **2005**, 110, D10304

McKeen, S.A.; Mount, G.; Eisele, F.; Williams, E.; Harder, J.; Goldan, P.; Kuster, W.; Liu, S.X.; Baumann, K.; Tanner, D.; Fried, A.; Sewell, S.; Cantrell, C. y Shetter, R. Photochemical modeling of hydroxyl and its relationship to other species during the tropospheric OH photochemistry experiment. *J. Geophys. Res.* **1997**, 102, 6467–6493

Matsunaga, S. N.; Guenther, A.; Izawa, Y.; Wiedinmyer, C.; Greenberg, J.; Kawamura, K. Importance of wet precipitation as a removal and transport process for atmospheric water soluble carbonyls. *Atmos. Environ.* **2007**, 41, 790–796

Müller, J. F. y Brasseur, G. Sources of upper tropospheric HO<sub>x</sub>: A three-dimensional study. *J. Geophys. Res.* **1999**, 104, 1705–1715

NIST-Chemical Kinetics Database on the Web – Standard Reference Database17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.3, Data Version, 2011

Paulson, S. E.; Liu, D. L. y Orzechowska, G. E. Photolysis of heptanal. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6403–6408

Rodríguez, D.; Rodríguez, A.; Notario, A.; Aranda, A.; Díaz-de-Mera, Y. y Martínez, E. Kinetic study of the gas-phase reaction of atomic chlorine with a series of aldehydes. *Atmos. Chem. Phys.*, **2005**, 5, 3433–3440

Sato, K.; Klotz, B.; Taketsugu, T. y Takayanagi, T. Kinetic measurements for the reactions of ozone with crotonaldehyde and its methyl derivatives and calculations of transition-state theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 3969–3976

Schaefer, T.; van Pinxteren, D.; Herrmann, H. Multiphase chemistry of glyoxal: revised kinetics of the alkyl radical reaction with molecular oxygen and the reaction of glyoxal with OH, NO<sub>3</sub>, and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 343–350

Tadić, J.; Juranić, I. y Moortgat, G. K. Pressure dependence of photooxidation of selected carbonyl compounds in air: *n*-butanal and *n*-pentanal. *J. Photochem. Photobiol., A*. **2001**, 143, 169–179

Singh, H. B.; Kanakidou, M.; Crutzen, P. J. y Jacob, D. High mixing ratios and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. *Nature*. **1995**, 378, 50–54

Singh, H. B.; O'Hara, D.; Herlth, D.; Sachse, W.; Blake, D. R.; Bradshaw, J. D.; Kanakidou, M. y Crutzen, P. J. Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks. *J. Geophys. Res.*, **1994**, 99, 1805–1819

Tadić, J.; Moortgat, G. K. y Wirtz, K. Photolysis of glyoxal in air. *J. Photochem. Photobiol., A*. **2006**, 177, 116–124

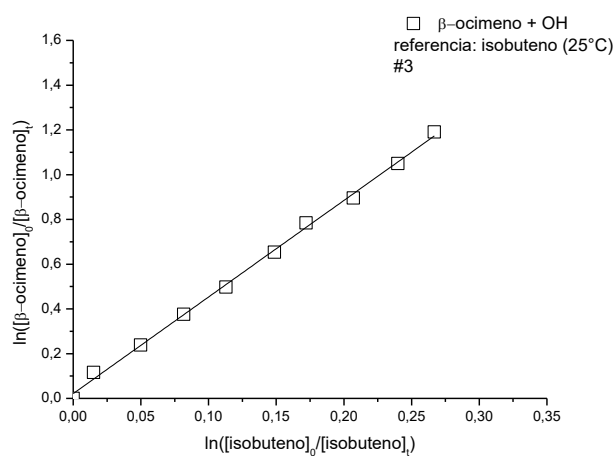
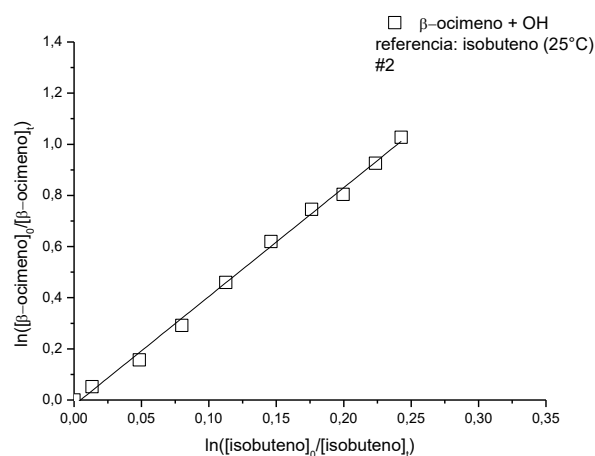
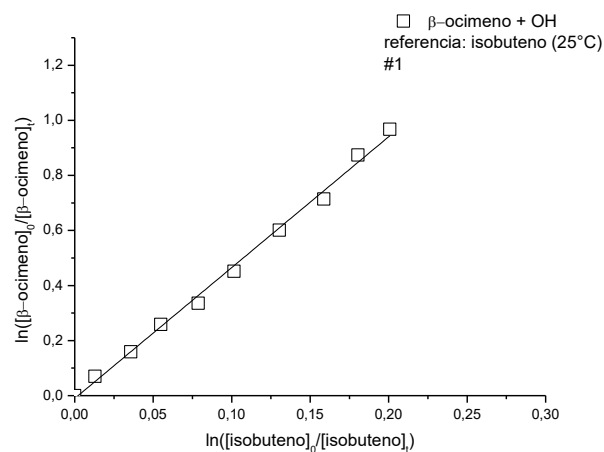


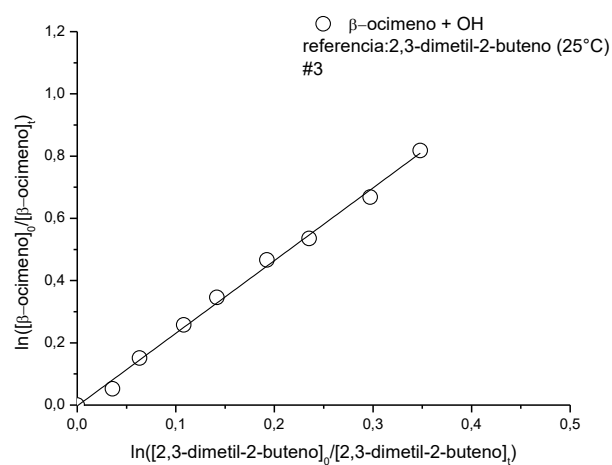
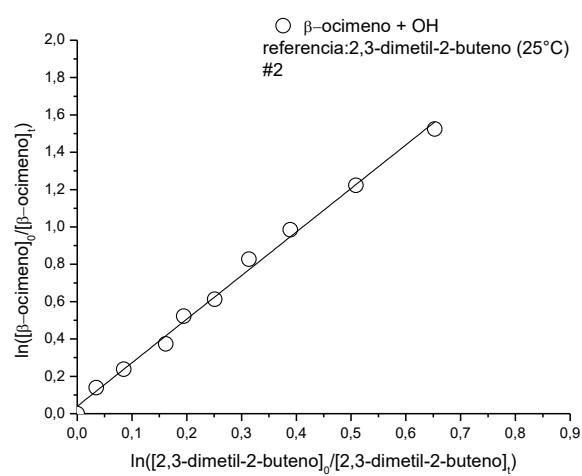
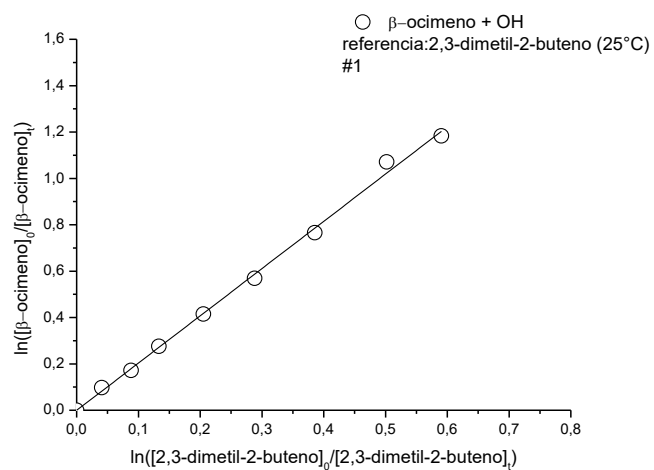
# **Anexos**

## 9. Anexos

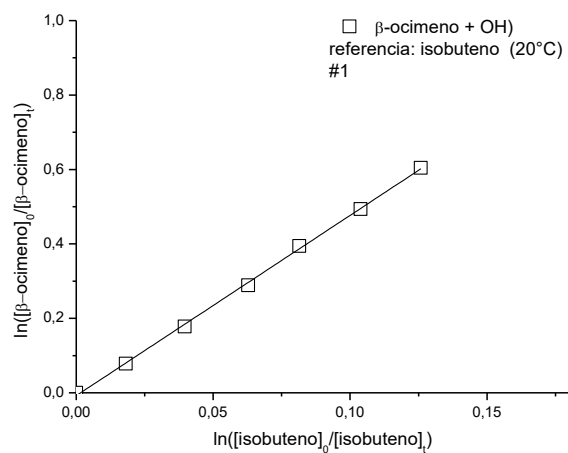
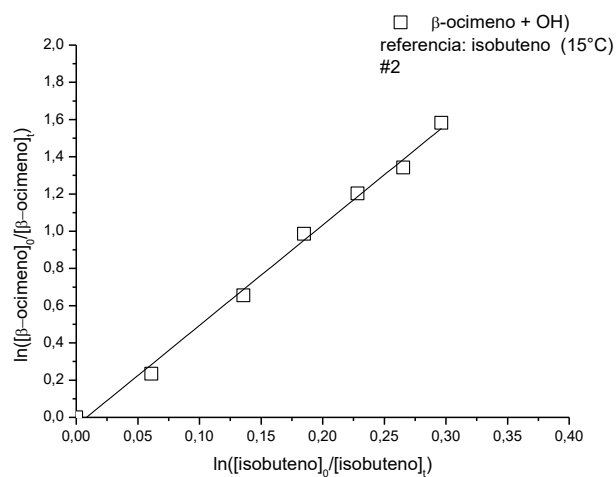
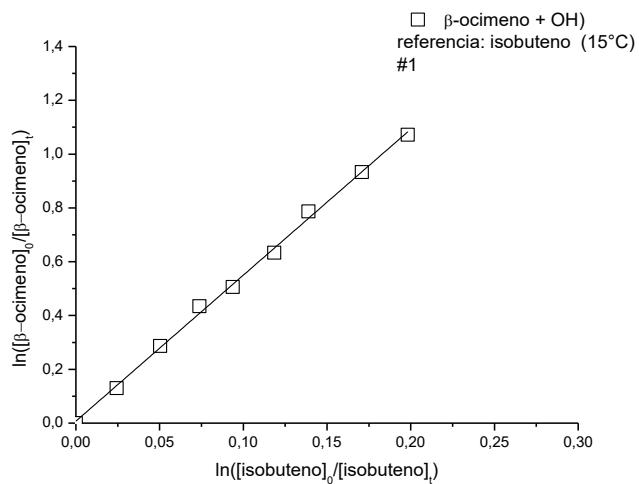
### A1. Reacción $\beta$ -Ocimeno + OH

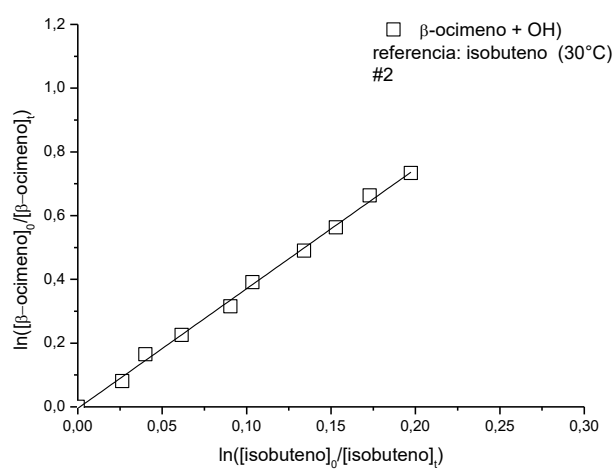
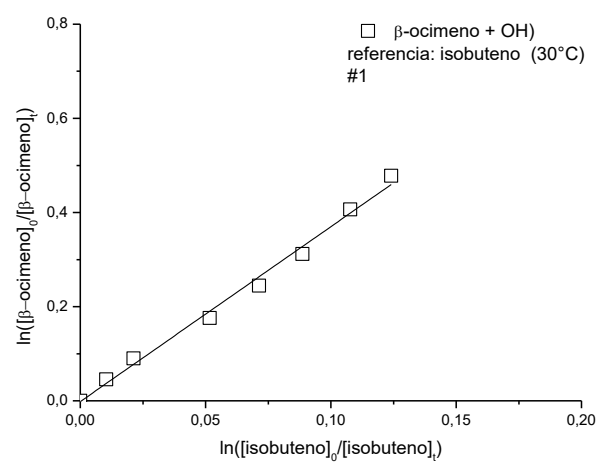
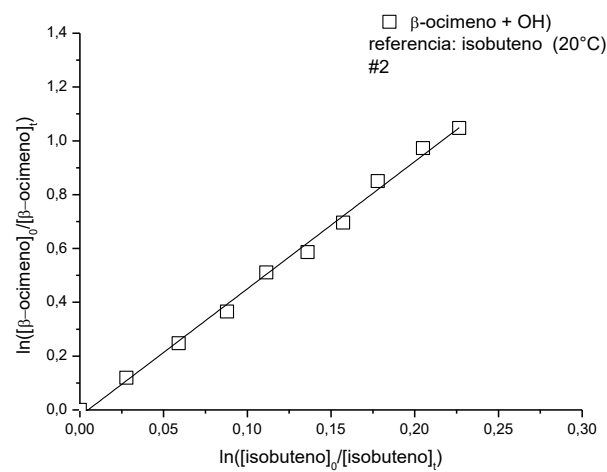
A1.1. Gráficos cinéticos para la reacción de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno a 298 K medidos relativos a isobuteno y 2,3-dimetil-2-buteno (en los gráficos, los números de experimentos están indicados como #1, #2 y #3, respectivamente)

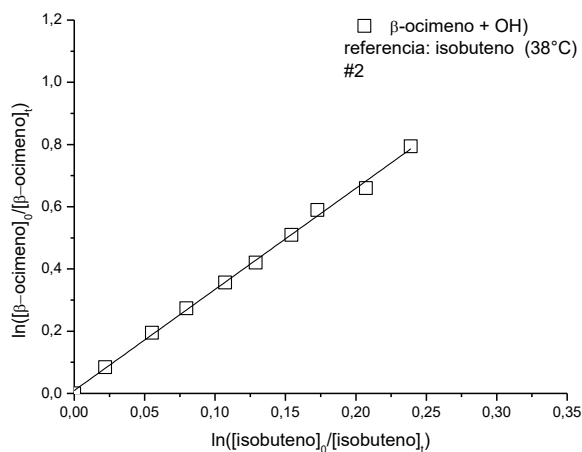
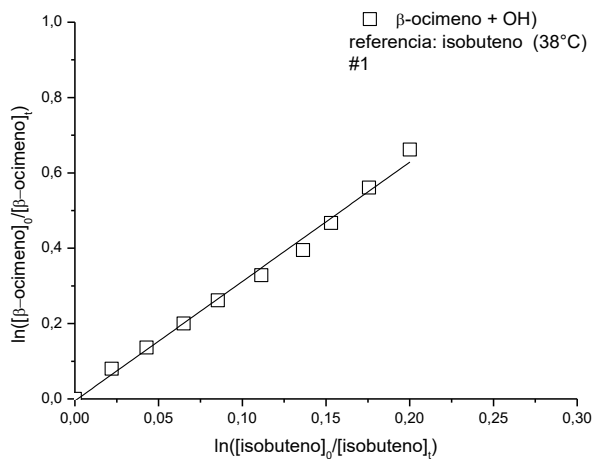




**A1.2.** Gráficos cinéticos para la reacción de radicales OH con canfeno a 288, 293, 303, y 311 K medidos relativos a isobuteno (en los gráficos, los números de experimentos para cada temperatura están indicados como #1 y #2, respectivamente)





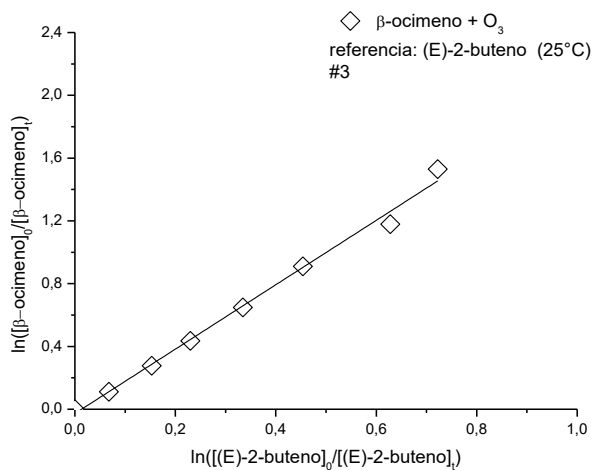
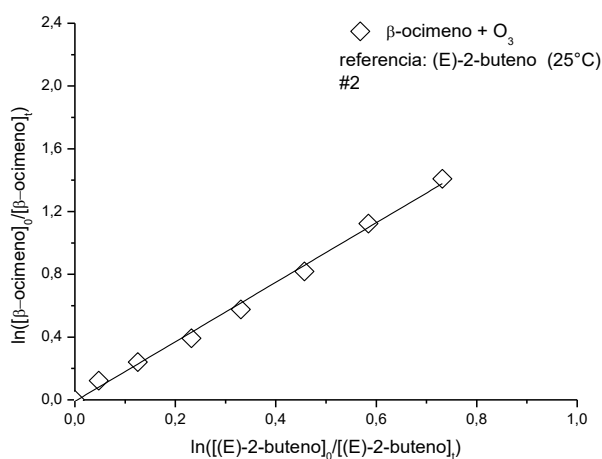
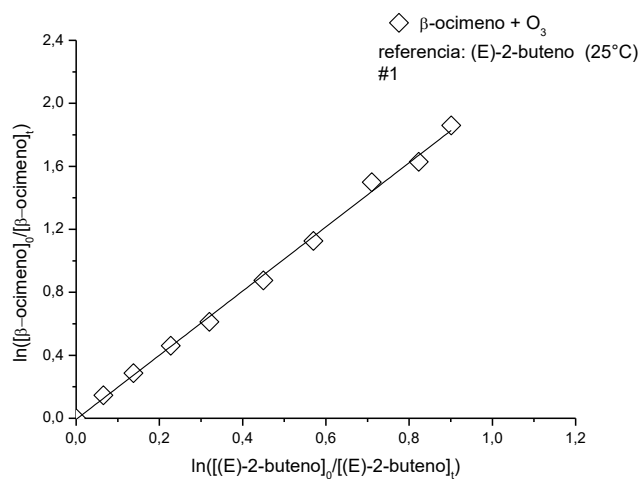


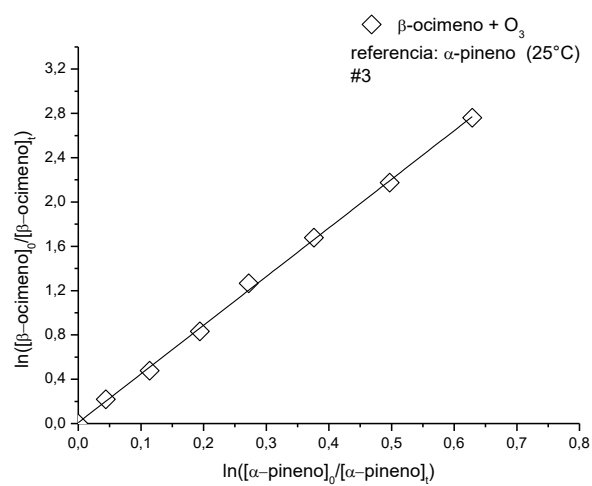
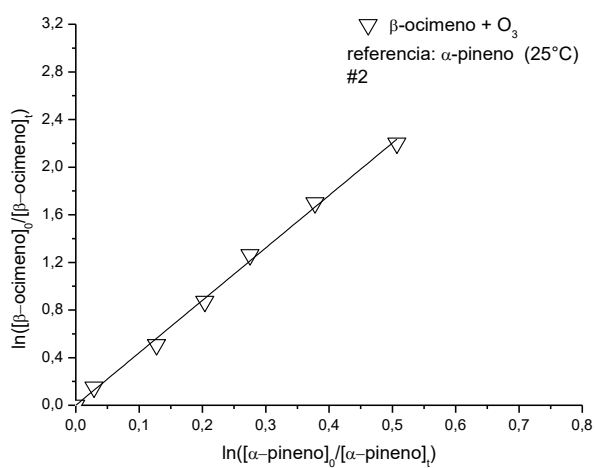
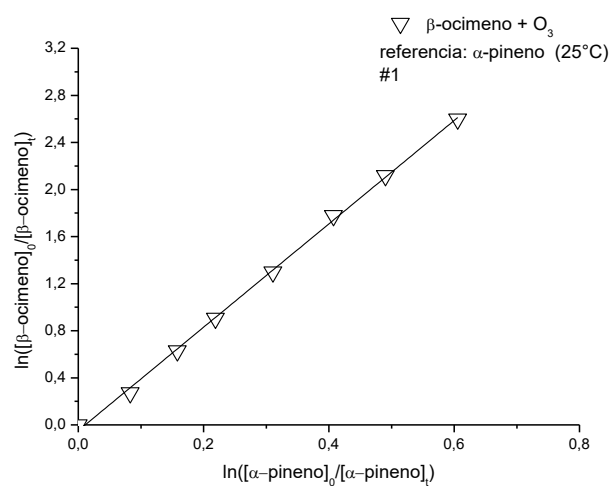
**Tabla A1.2.** Constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con  $\beta$ -ocimeno en el intervalo de temperatura (288–311) K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno determinadas relativas a isobuteno.

| Temperatura (K) | $k_{\beta\text{-ocimeno}}/k_{\text{referencia}}$ | $k_{\beta\text{-ocimeno}} \times 10^{10} (\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1})$ |
|-----------------|--|--|
| 288             | $5,41 \pm 0,09$                                  | $2,9 \pm 0,6$  |
|                 | $5,39 \pm 0,16$                                  | $2,9 \pm 0,7$  |
|                 | <b>promedio:</b>                                 | <b><math>2,9 \pm 0,7</math></b>  |
| 293             | $4,82 \pm 0,06$                                  | $2,5 \pm 0,5$  |
|                 | $4,73 \pm 0,11$                                  | $2,5 \pm 0,6$  |
|                 | <b>promedio:</b>                                 | <b><math>2,5 \pm 0,6</math></b>  |
| 303             | $3,72 \pm 0,12$                                  | $1,9 \pm 0,4$  |
|                 | $3,76 \pm 0,07$                                  | $1,9 \pm 0,4$  |
|                 | <b>promedio:</b>                                 | <b><math>1,9 \pm 0,4</math></b>  |
| 311             | $3,17 \pm 0,09$                                  | $1,5 \pm 0,4$  |
|                 | $3,23 \pm 0,05$                                  | $1,5 \pm 0,4$  |
|                 | <b>promedio:</b>                                 | <b><math>1,5 \pm 0,4</math></b>  |

## A2. Reacción $\beta$ -Ocimeno + $O_3$

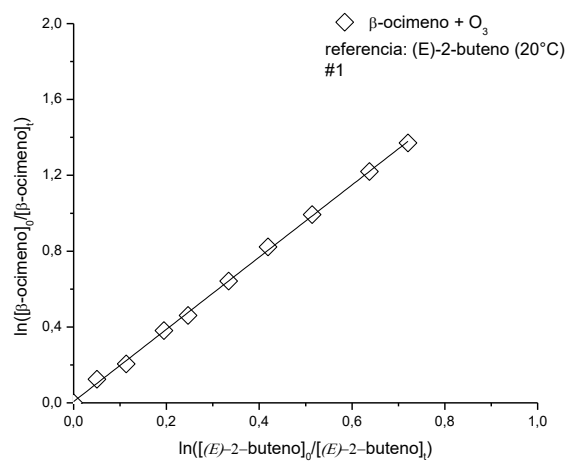
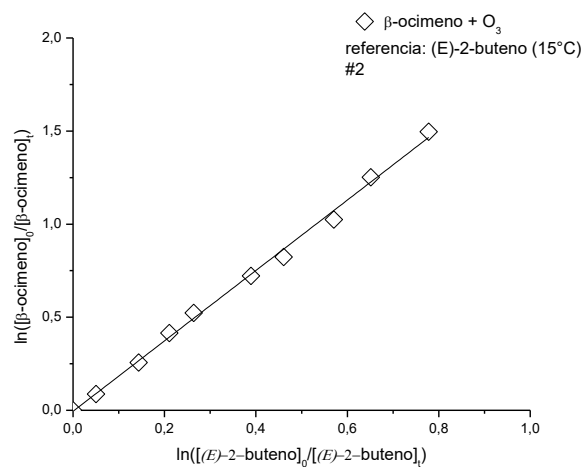
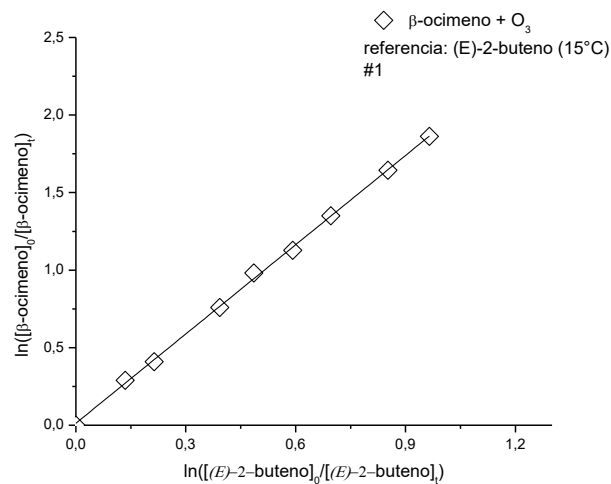
**A2.1.** Gráficos cinéticos para la reacción de radicales  $O_3$  con  $\beta$ -ocimeno 298 K medidos relativos a (*E*)-2-buteno y  $\alpha$ -pineno (en los gráficos, los números de experimentos están indicados como #1, #2 y #3, respectivamente)

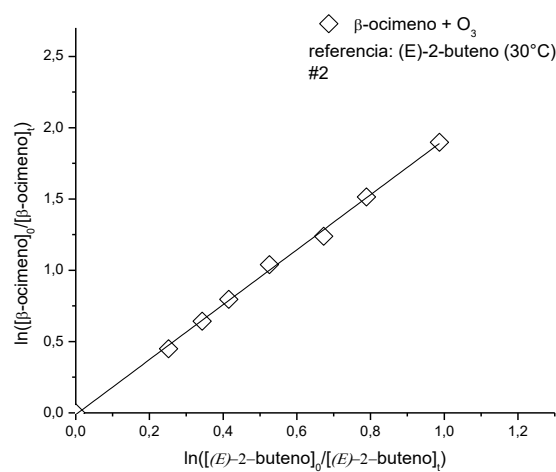
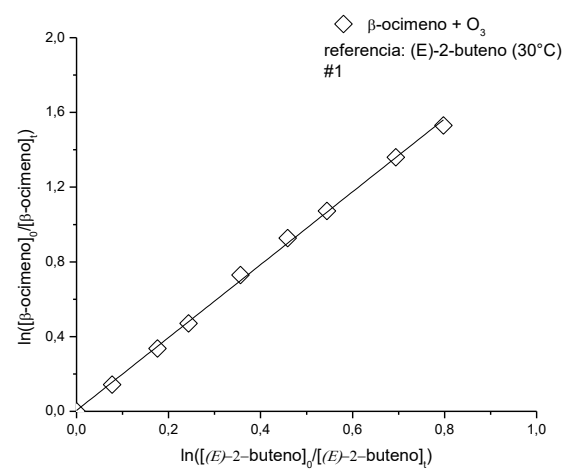
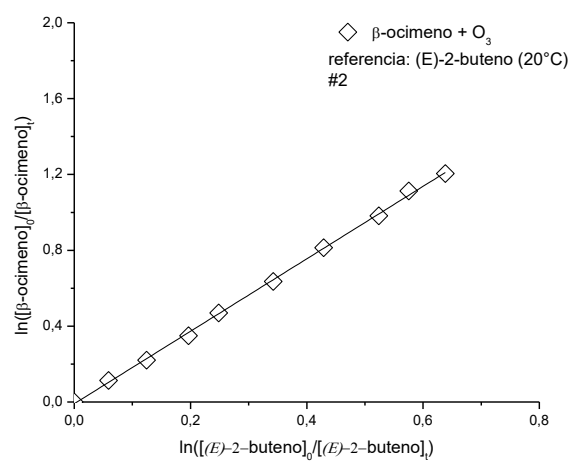


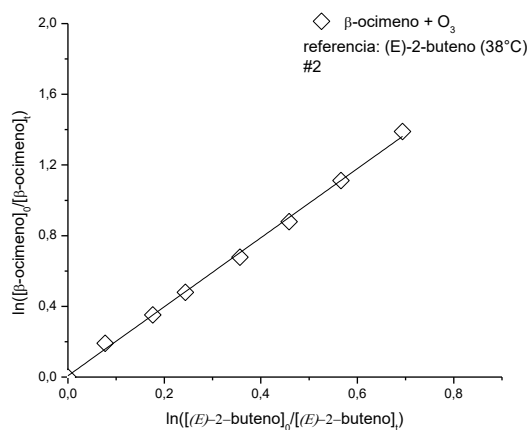
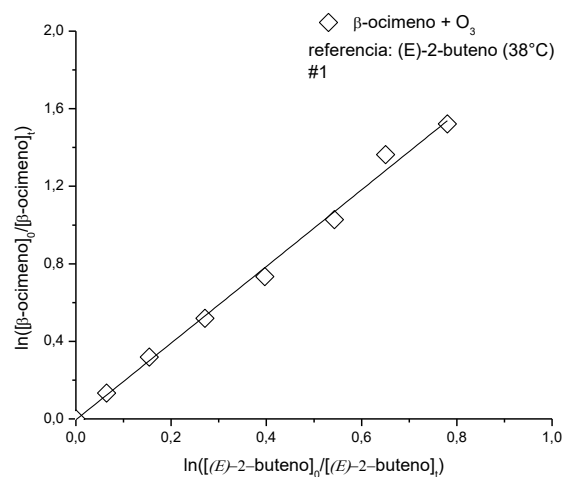




**A2.2.** Gráficos cinéticos para la reacción de radicales OH con canfeno a 288, 293, 303, y 311 K medidos relativos a isobuteno (en los gráficos, los números de experimentos para cada temperatura están indicados como #1 y #2, respectivamente).





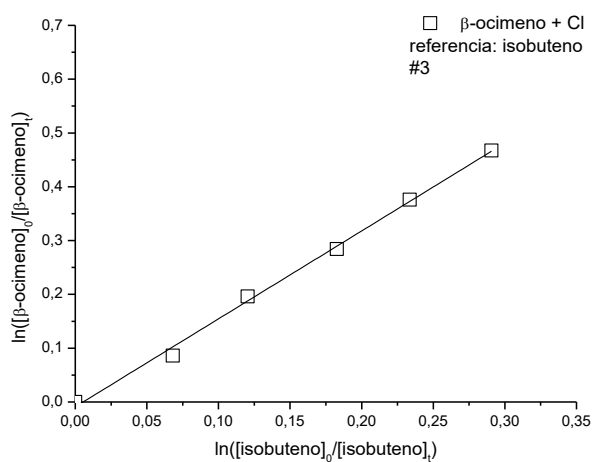
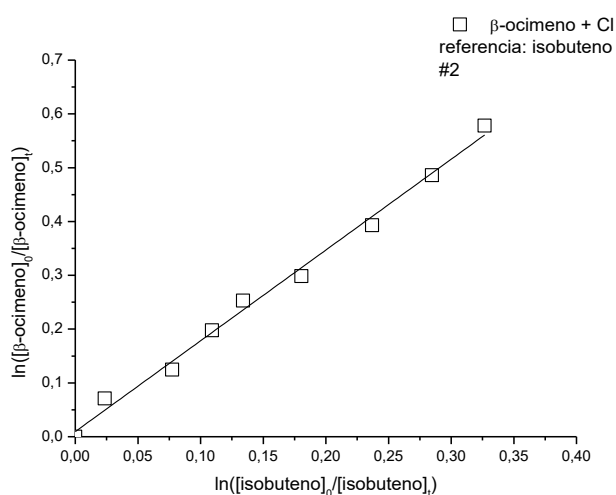
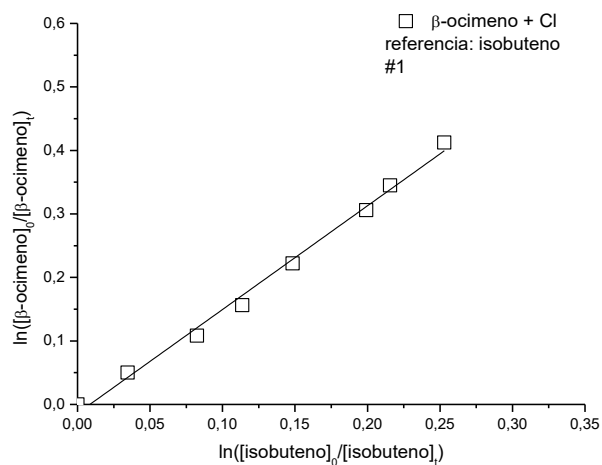


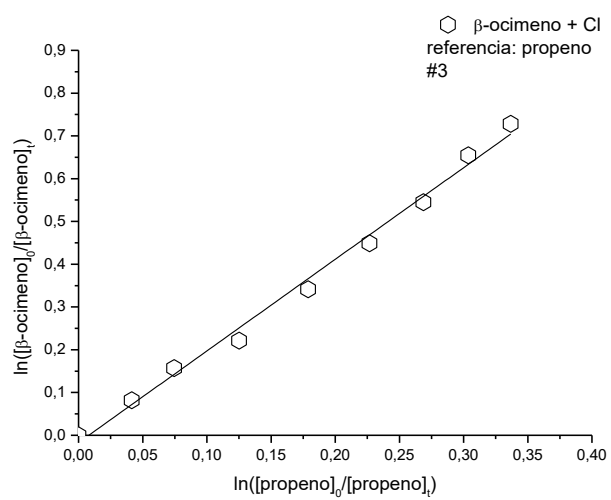
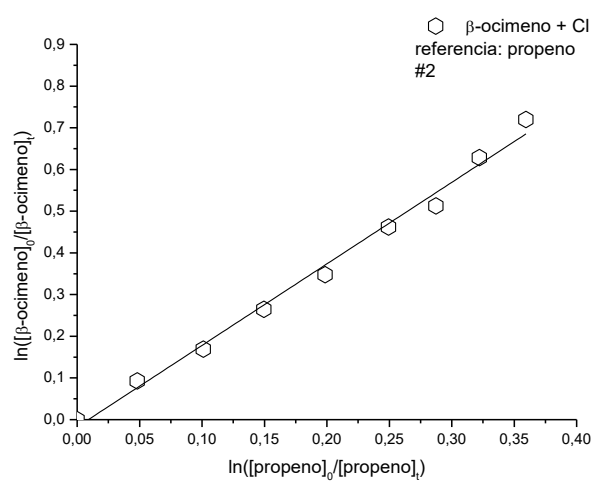
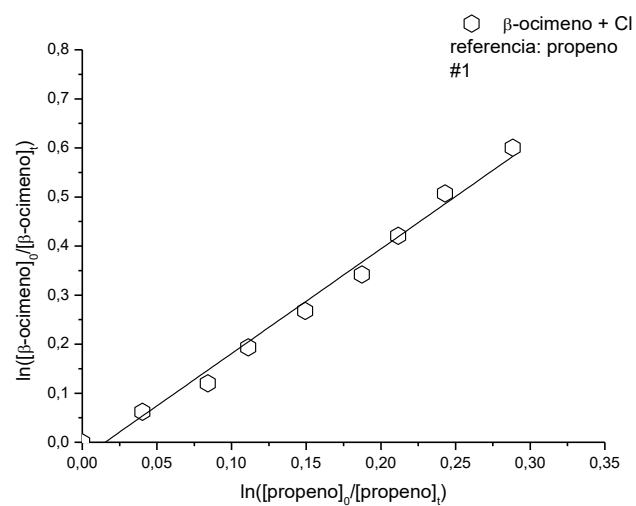
**Tabla A2.2.** Constantes de velocidad para las reacciones de moléculas de  $O_3$  con  $\beta$ -ocimeno en el intervalo de temperatura (288–311) K y  $(750 \pm 10)$  Torr de nitrógeno determinadas relativas a (*E*)-2-buteno.

| Temperatura (K) | $k_{\beta\text{-ocimeno}}/k_{\text{referencia}}$ | $k_{\beta\text{-ocimeno}} \times 10^{16} \text{ (cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ |
|-----------------|--|--|
| 288             | $1,92 \pm 0,02$                                  | $3,2 \pm 0,7$  |
|                 | $1,89 \pm 0,04$                                  | $3,2 \pm 0,7$  |
|                 | <b>promedio:</b>                                 | <b><math>3,2 \pm 0,7</math></b>  |
| 293             | $1,90 \pm 0,02$                                  | $3,4 \pm 0,7$  |
|                 | $1,91 \pm 0,02$                                  | $3,4 \pm 0,7$  |
|                 | <b>promedio:</b>                                 | <b><math>3,4 \pm 0,7</math></b>  |
| 303             | $1,95 \pm 0,03$                                  | $3,9 \pm 0,8$  |
|                 | $1,93 \pm 0,03$                                  | $3,9 \pm 0,8$  |
|                 | <b>promedio:</b>                                 | <b><math>3,9 \pm 0,8</math></b>  |
| 311             | $1,98 \pm 0,06$                                  | $4 \pm 1$  |
|                 | $1,95 \pm 0,04$                                  | $4 \pm 1$  |
|                 | <b>promedio:</b>                                 | <b><math>4 \pm 1</math></b>  |

### A3. Reacción $\beta$ -ocimeno + Cl

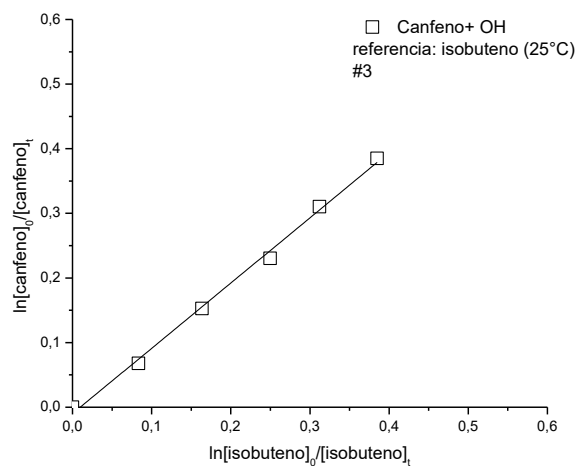
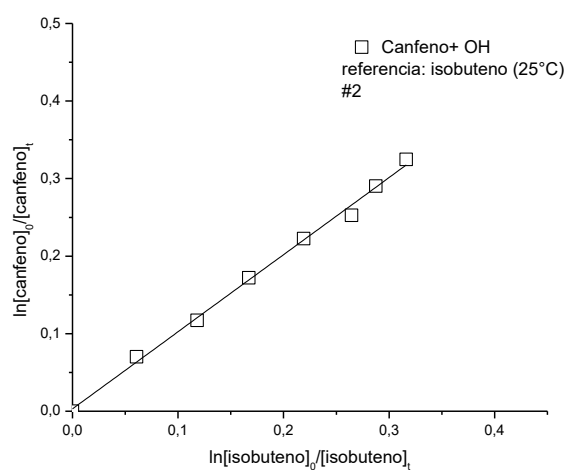
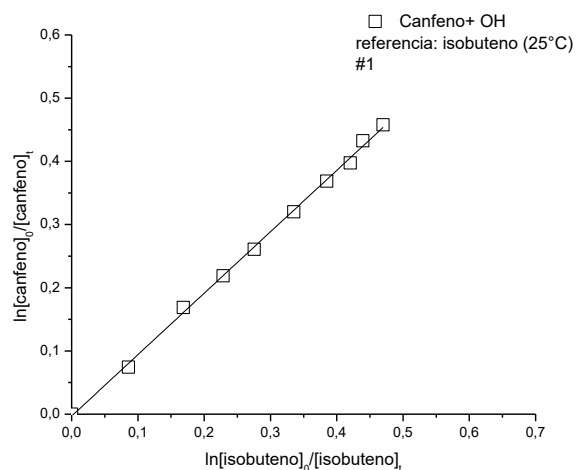
**A3.1.** Gráficos cinéticos para la reacción de átomos Cl con  $\beta$ -ocimeno 298 K medidos relativos a isobuteno y 2,3-dimetil-2-buteno (en los gráficos, los números de experimentos están indicados como #1, #2 y #3, respectivamente)

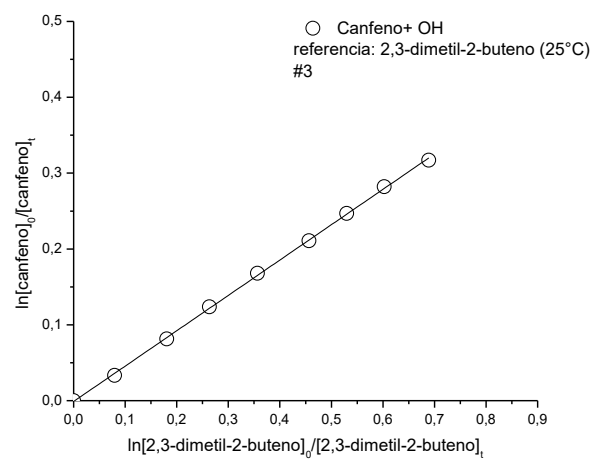
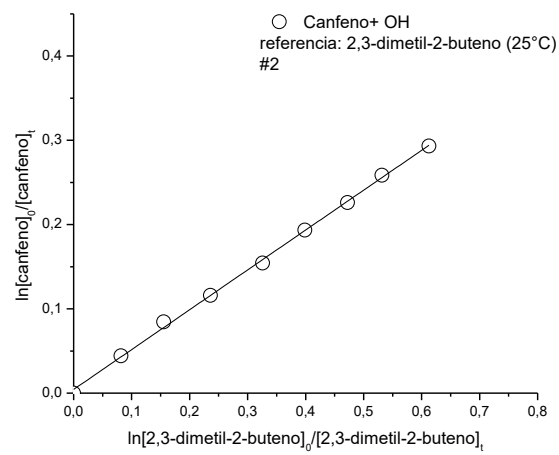
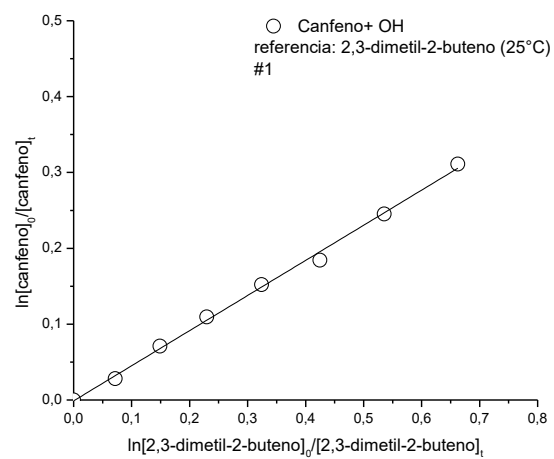




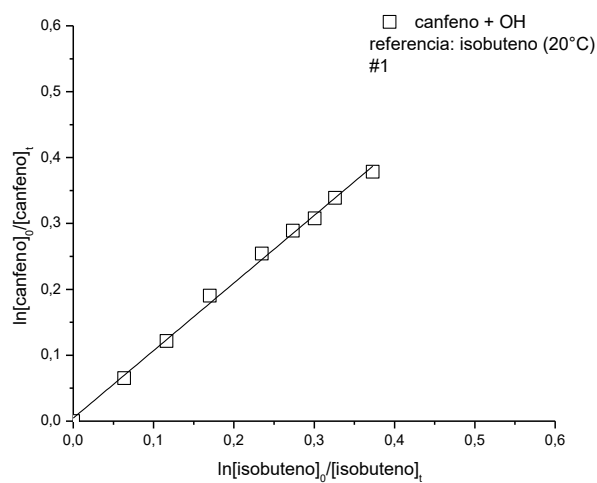
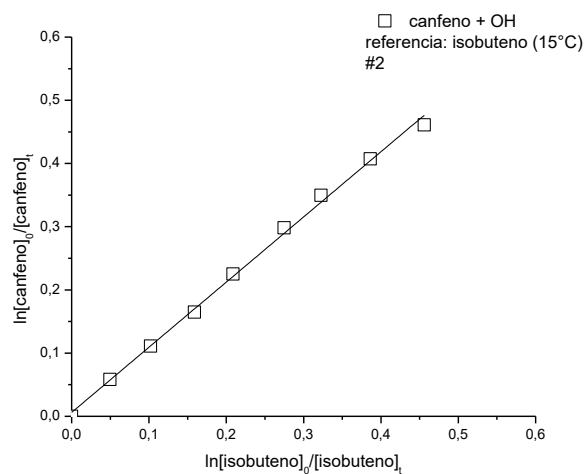
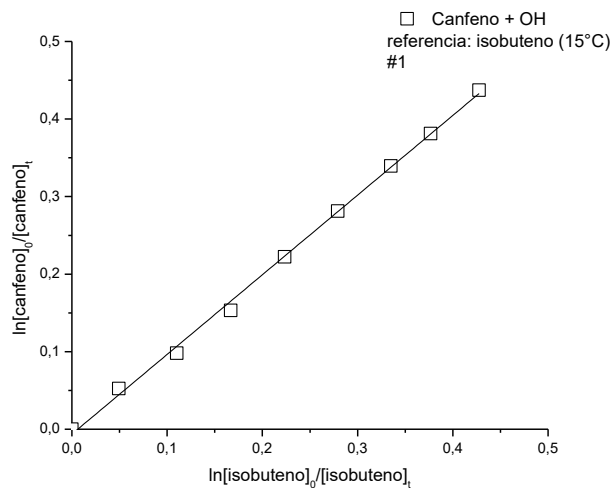
## A4. Reacción Canfeno + OH

**A4.1.** Gráficos cinéticos para la reacción de radicales OH con canfeno 298 K medidos relativos a isobuteno y 2,3-dimetil-2-buteno (en los gráficos, los números de experimentos están indicados como #1, #2 y #3, respectivamente)

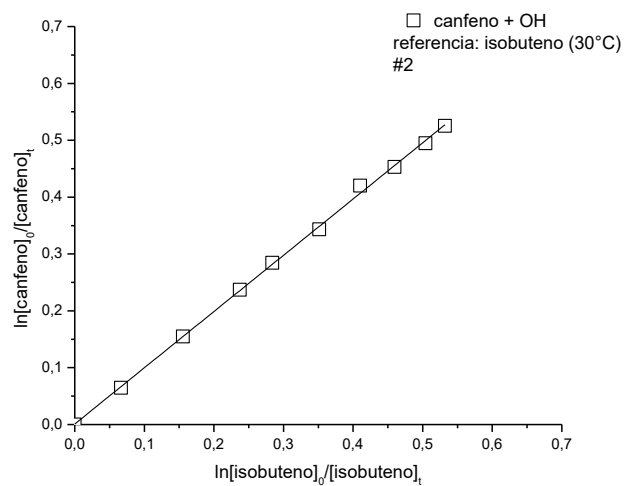
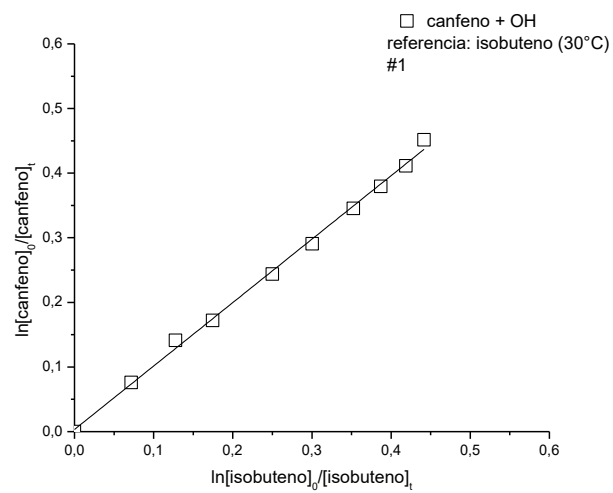
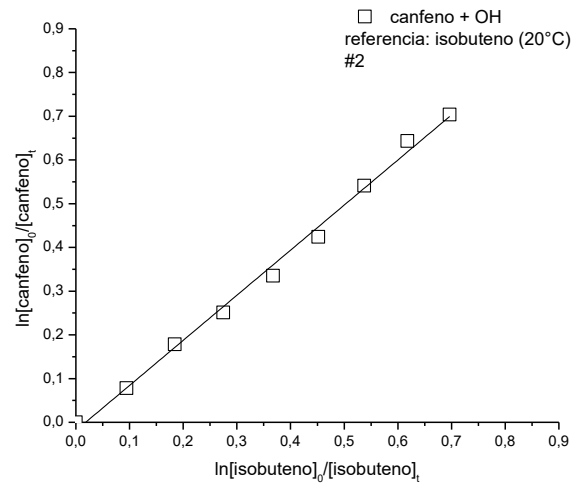


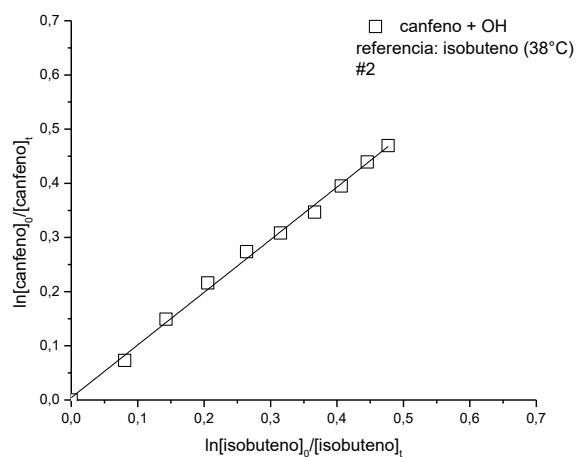
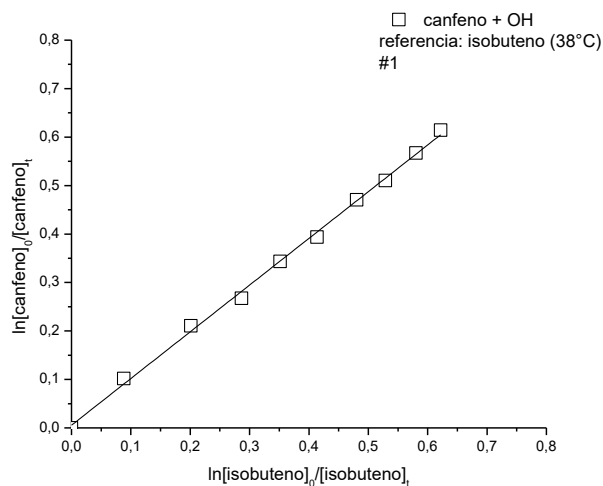


**A4.2.** Gráficos cinéticos para la reacción de radicales OH con canfeno a 288, 293, 303, y 311 K medidos relativos a isobuteno (en los gráficos, los números de experimentos para cada temperatura están indicados como #1 y #2, respectivamente)







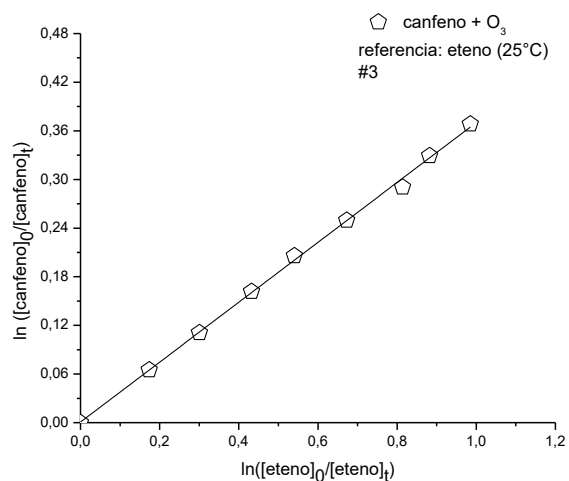
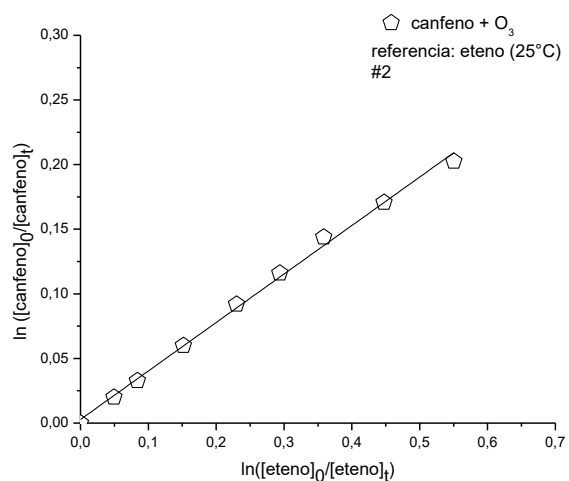
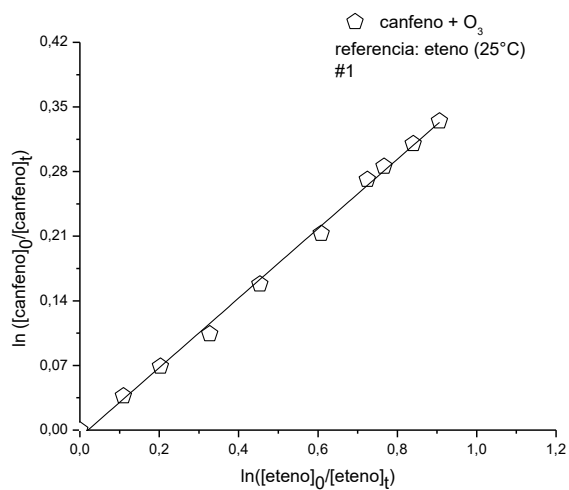


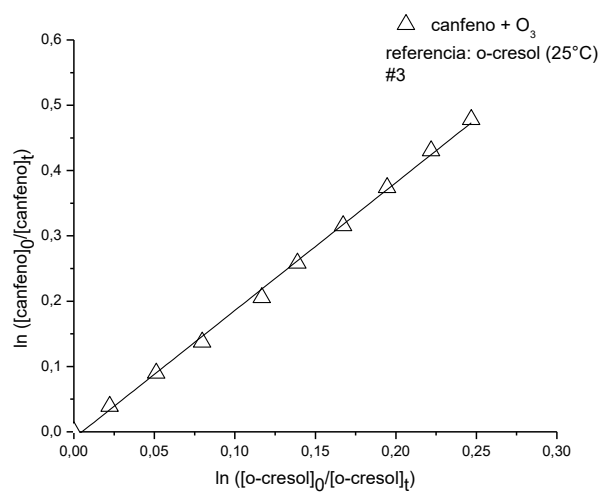
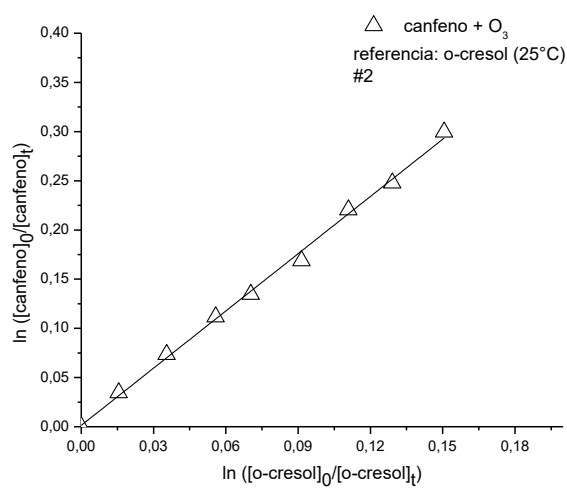
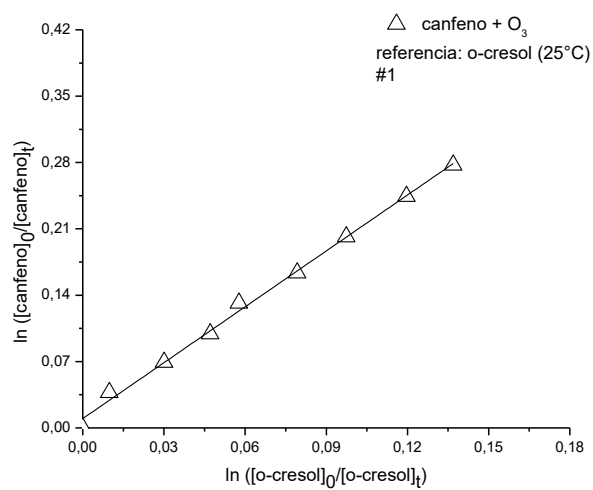
**Tabla A4.2.** Constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con canfeno en el intervalo de temperatura (288–311) K y  $(760 \pm 10)$  Torr de nitrógeno determinadas relativas a isobuteno.

| Temperatura (K) | $k_{\text{canfeno}}/k_{\text{referencia}}$ | $k_{\text{canfeno}} \times 10^{11} (\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1})$ |
|-----------------|--|--|
| 288             | $1,03 \pm 0,02$                            | $5,6 \pm 1,1$  |
|                 | $1,03 \pm 0,02$                            | $5,6 \pm 1,1$  |
|                 | <b>promedio:</b>                           | <b><math>5,6 \pm 1,1</math></b>  |
| 293             | $1,03 \pm 0,02$                            | $5,4 \pm 1,1$  |
|                 | $1,03 \pm 0,02$                            | $5,4 \pm 1,1$  |
|                 | <b>promedio:</b>                           | <b><math>5,4 \pm 1,1</math></b>  |
| 303             | $0,98 \pm 0,02$                            | $4,9 \pm 1,1$  |
|                 | $0,97 \pm 0,01$                            | $4,9 \pm 1,0$  |
|                 | <b>promedio:</b>                           | <b><math>4,9 \pm 1,1</math></b>  |
| 311             | $0,96 \pm 0,01$                            | $4,6 \pm 0,9$  |
|                 | $0,97 \pm 0,02$                            | $4,6 \pm 0,9$  |
|                 | <b>promedio:</b>                           | <b><math>4,6 \pm 0,9</math></b>  |

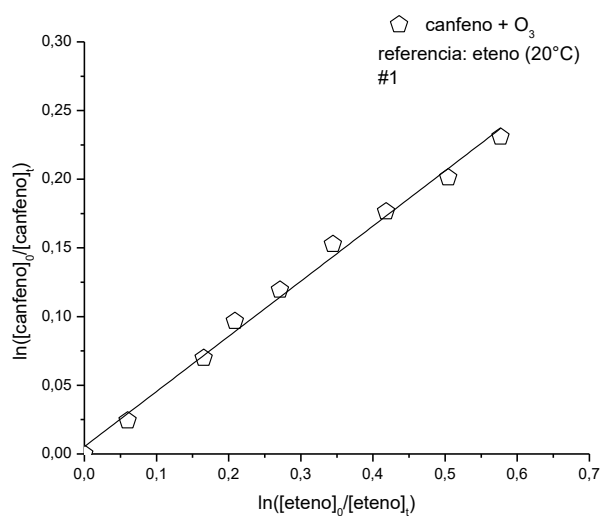
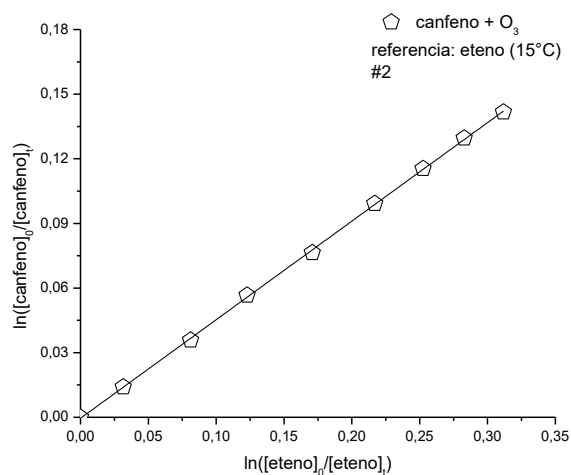
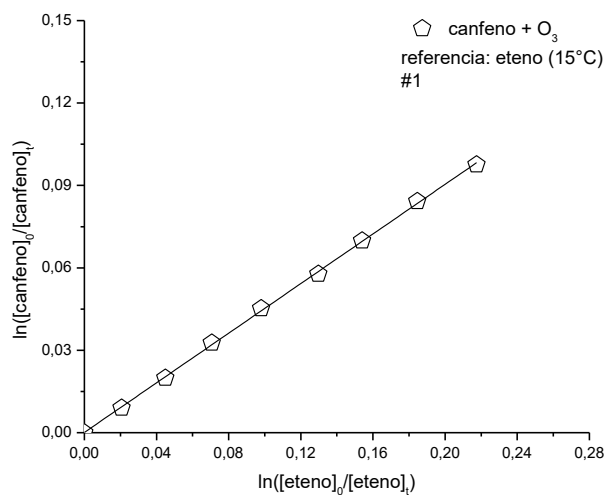
## A5. Reacción Canfeno + O<sub>3</sub>

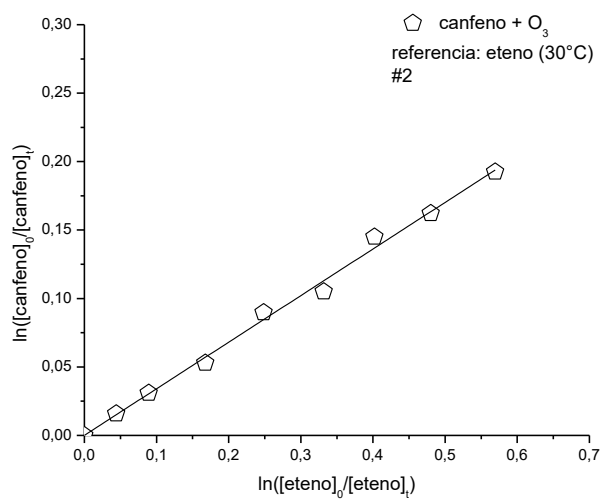
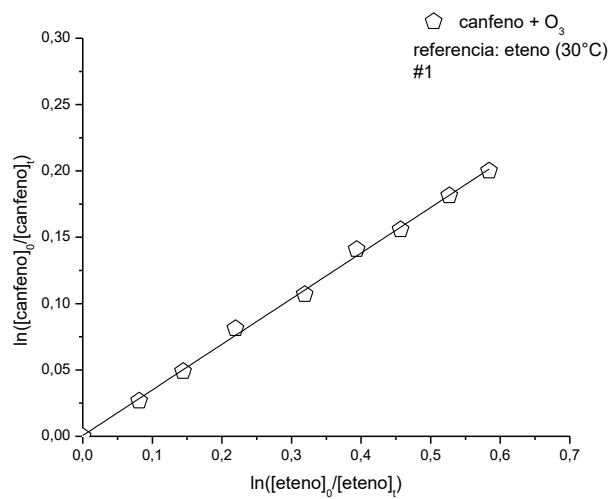
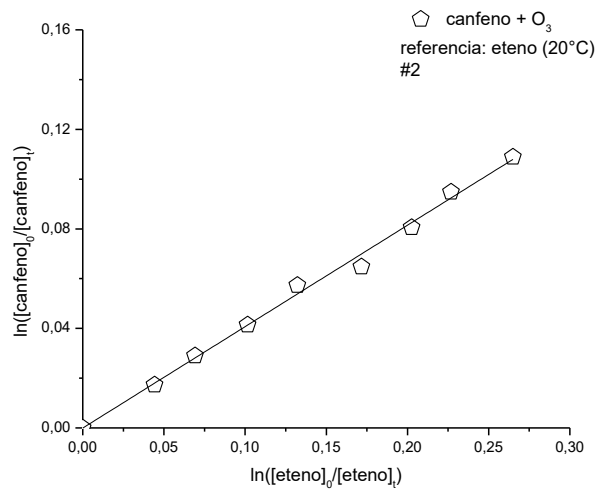
A5.1. Gráficos cinéticos para la reacción de moléculas de O<sub>3</sub> con canfeno 298 K medidos relativos a eteno y *o*-cresol (en los gráficos, los números de experimentos están indicados como #1, #2 y #3, respectivamente)

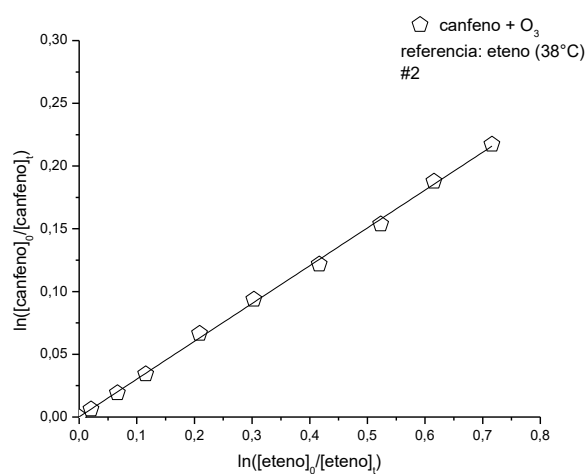
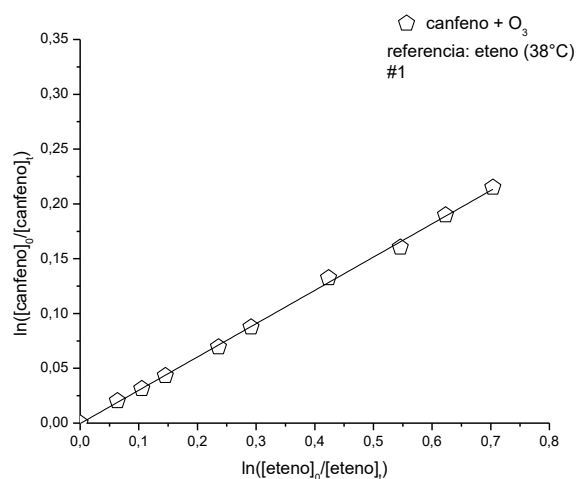




**A5.2.** Gráficos cinéticos para la reacción de moléculas de  $O_3$  con canfeno a 288, 293, 303, y 311 K medidos relativos a eteno (en los gráficos, los números de experimentos para cada temperatura están indicados como #1 y #2, respectivamente)





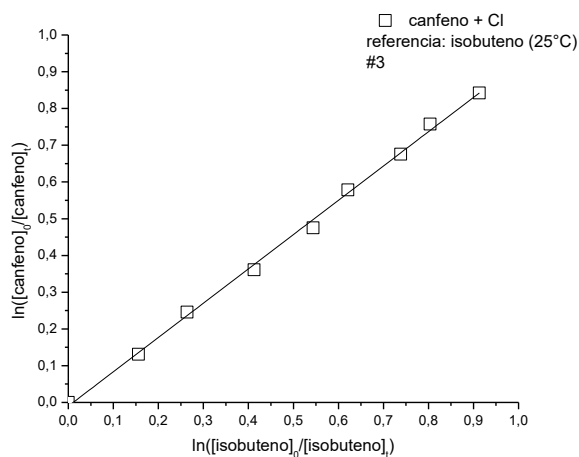
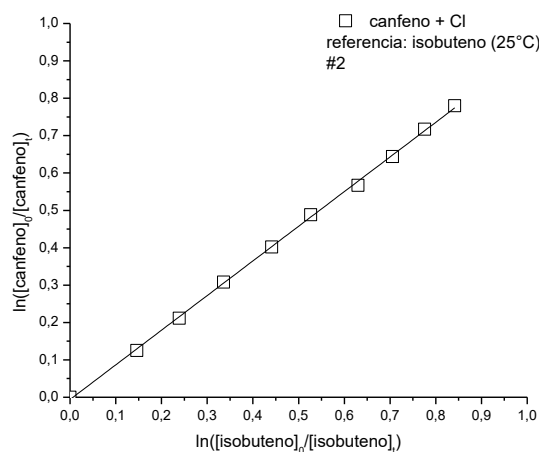
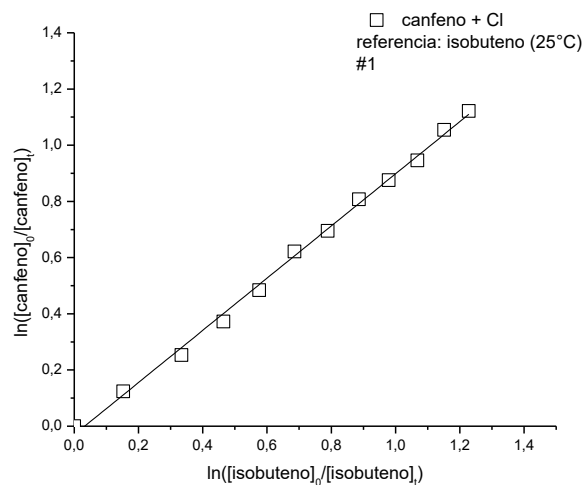


**Tabla A5.2.** Constantes de velocidad para las reacciones de moléculas de O<sub>3</sub> con canfeno en el intervalo de temperatura (288–311) K y (750 ± 10) Torr de nitrógeno determinadas relativas a eteno.

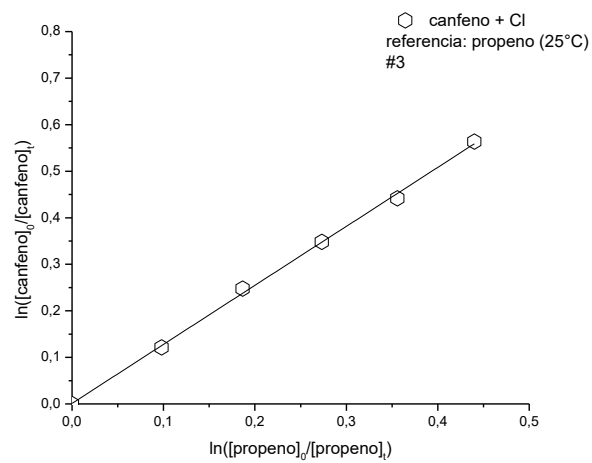
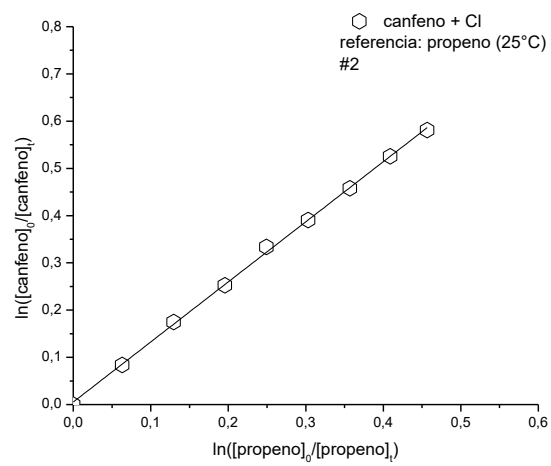
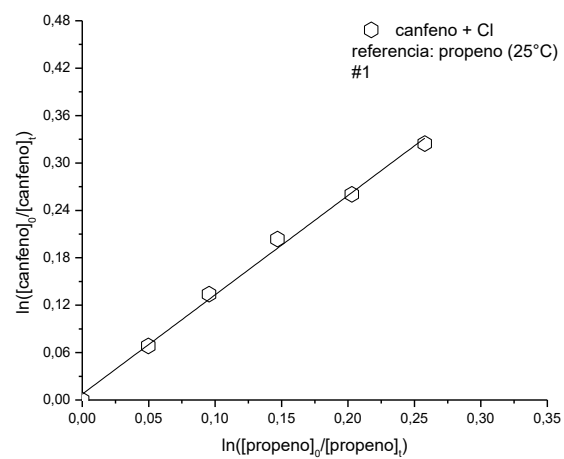
| Temperatura (K) | $k_{canfeno}/k_{referencia}$ | $k_{canfeno} \times 10^{19} \text{ (cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ |
|-----------------|------------------------------|---|
| 288             | 0,45 ± 0,03                  | 4,6 ± 1,3   |
|                 | 0,46 ± 0,03                  | 4,7 ± 1,2   |
|                 | <b>promedio:</b>             | <b>4,7 ± 1,3</b>  |
| 293             | 0,40 ± 0,01                  | 4,8 ± 1,1   |
|                 | 0,41 ± 0,01                  | 4,9 ± 1,1   |
|                 | <b>promedio:</b>             | <b>4,9 ± 1,1</b>  |
| 303             | 0,34 ± 0,02                  | 5,3 ± 1,1   |
|                 | 0,34 ± 0,01                  | 5,3 ± 1,1   |
|                 | <b>promedio:</b>             | <b>5,3 ± 1,1</b>  |
| 311             | 0,30 ± 0,01                  | 5,8 ± 1,2   |
|                 | 0,30 ± 0,01                  | 5,8 ± 1,2   |
|                 | <b>promedio:</b>             | <b>5,8 ± 1,2</b>  |

## A6. Reacción canfeno + Cl

**A6.1.** Gráficos cinéticos para la reacción de átomos Cl con canfeno 298 K medidos relativos a isobuteno y 2,3-dimetil-2-buteno (en los gráficos, los números de experimentos para cada temperatura están indicados como #1, #2 y #3, respectivamente)

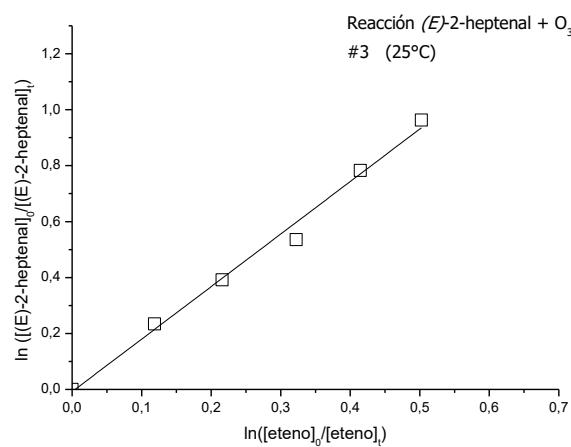
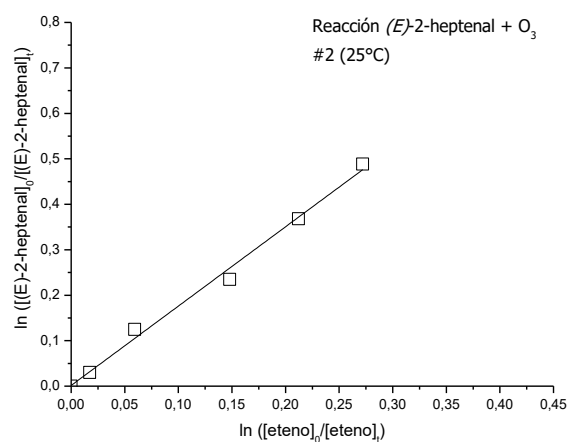
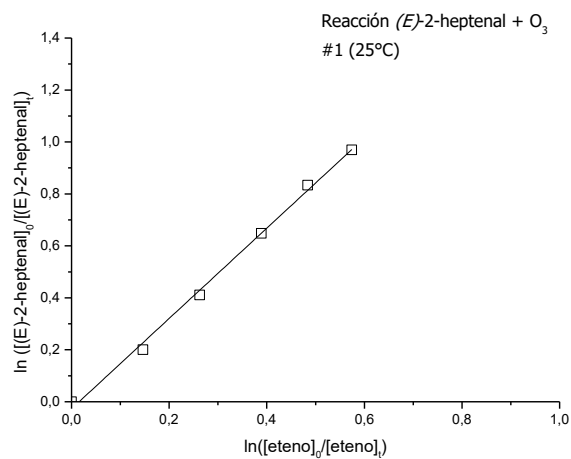


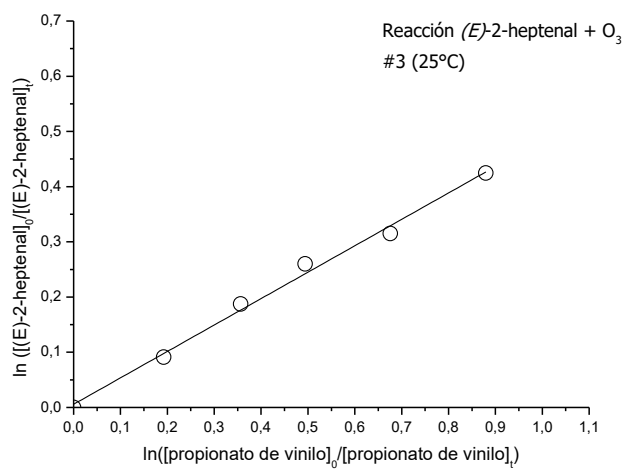
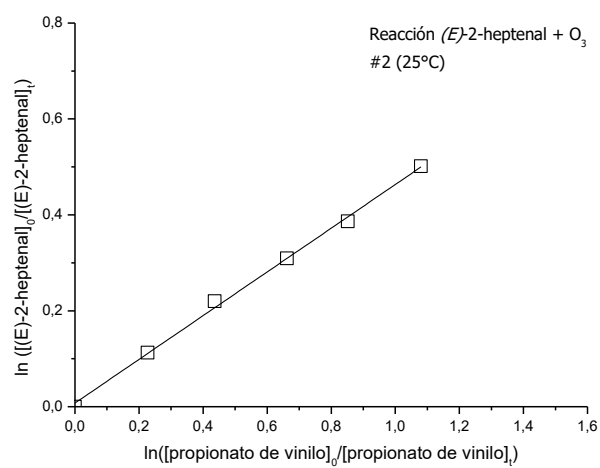
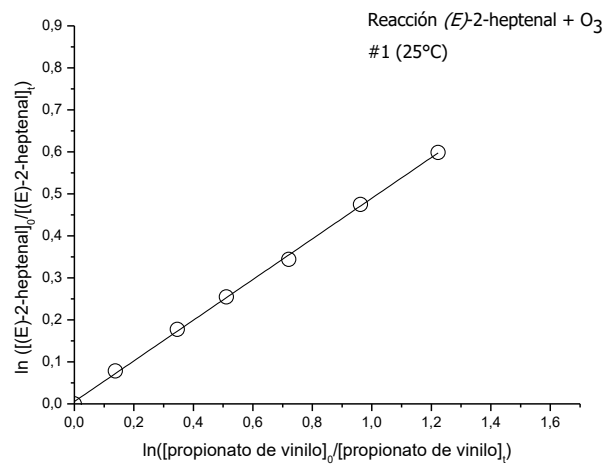




## A7. Reacción (E)-2-heptenal + O<sub>3</sub>

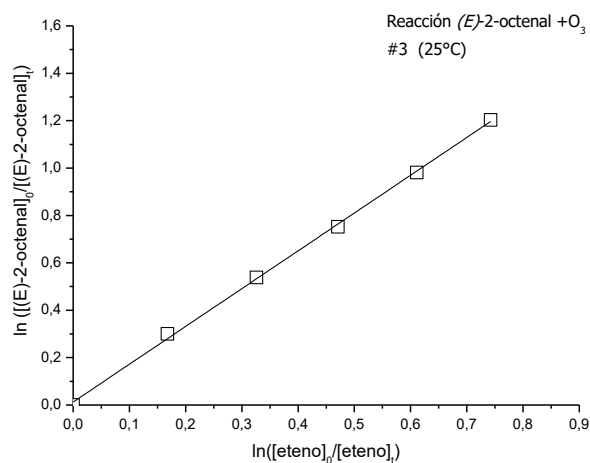
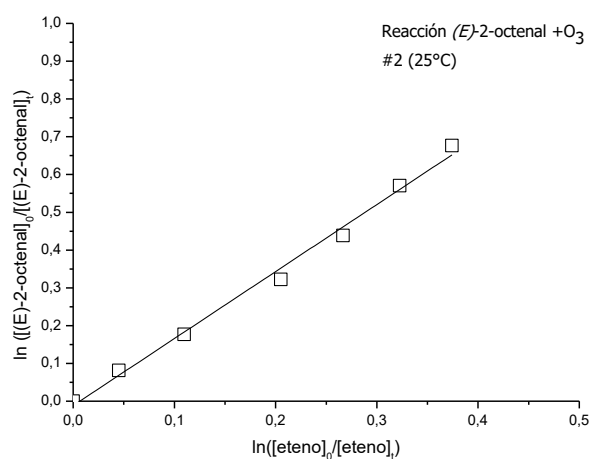
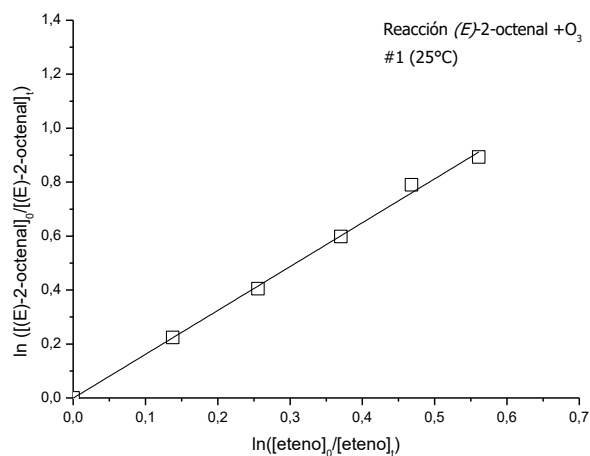
A7.1. Gráficos cinéticos para la reacción de moléculas de O<sub>3</sub> con (E)-2-heptenal a 298 K medidos relativos a eteno y propionato de vinilo (en los gráficos, los números de experimentos para cada temperatura están indicados como #1, #2 y #3, respectivamente)

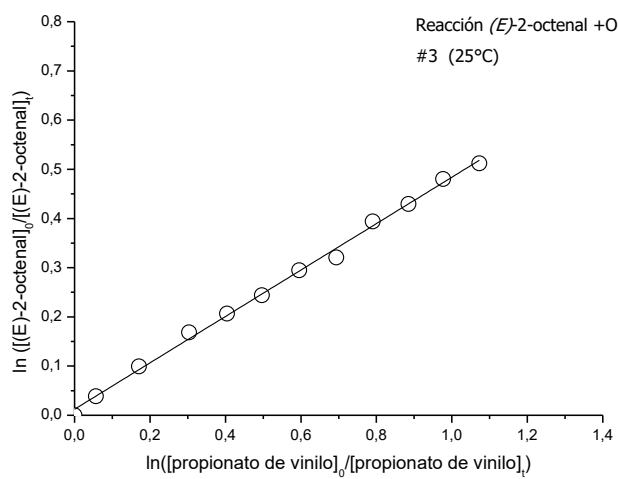
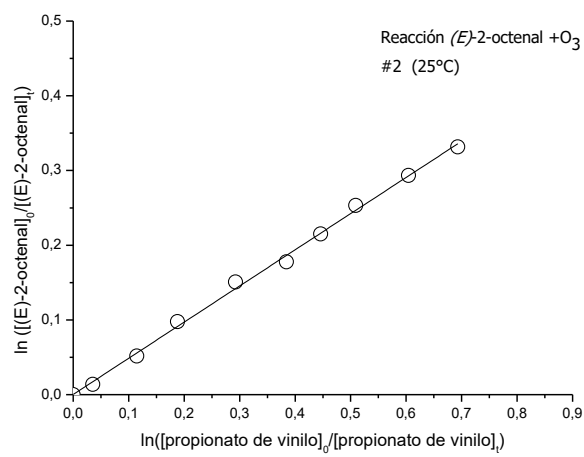
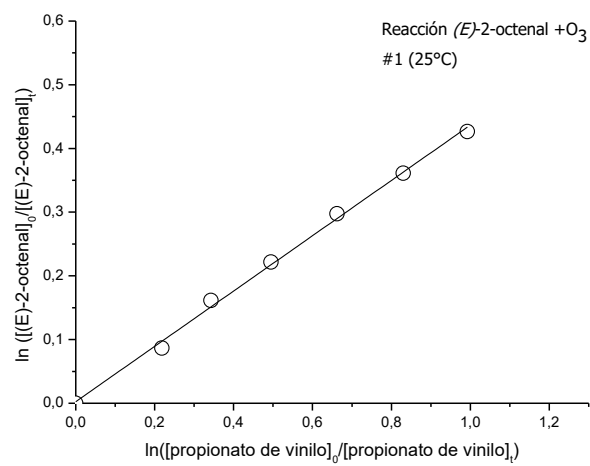




## A8. Reacción (*E*)-2-octenal + O<sub>3</sub>

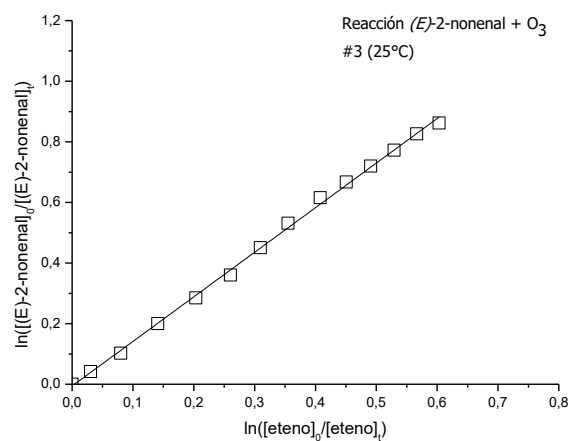
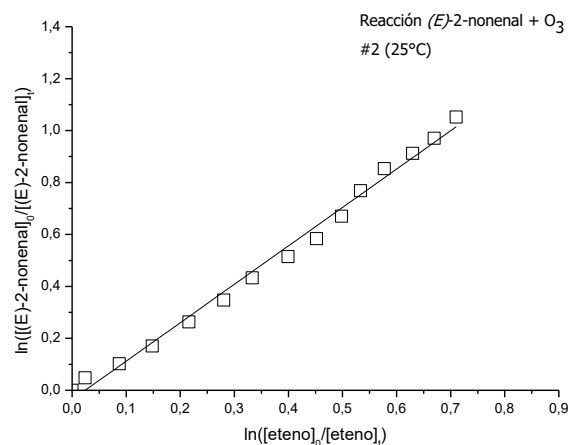
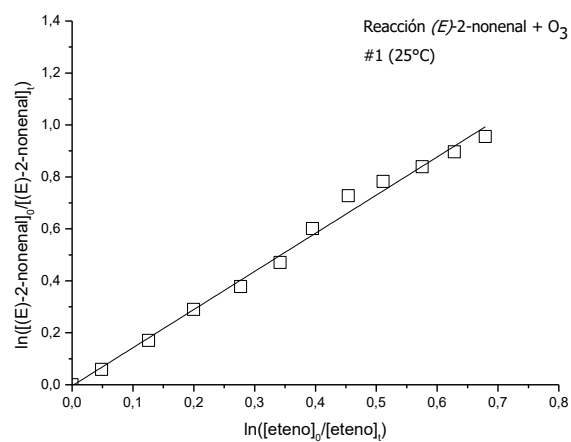
A8.1. Gráficos cinéticos para la reacción de moléculas de O<sub>3</sub> con (*E*)-2-octenal a 298 K medidos relativos a eteno y propionato de vinilo (en los gráficos, los números de experimentos para cada temperatura están indicados como #1, #2 y #3, respectivamente)

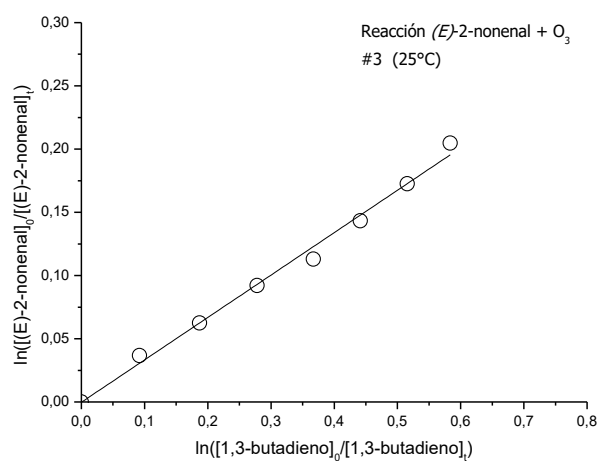
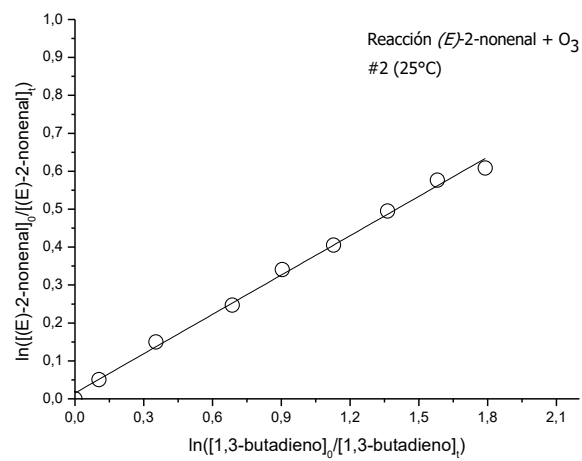
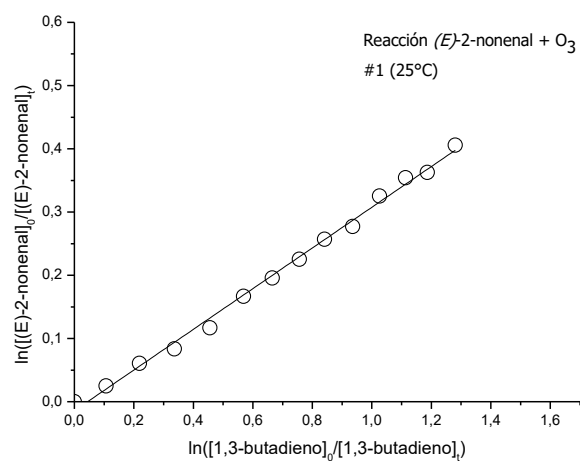




## A9. Reacción (*E*)-2-nonenal + O<sub>3</sub>

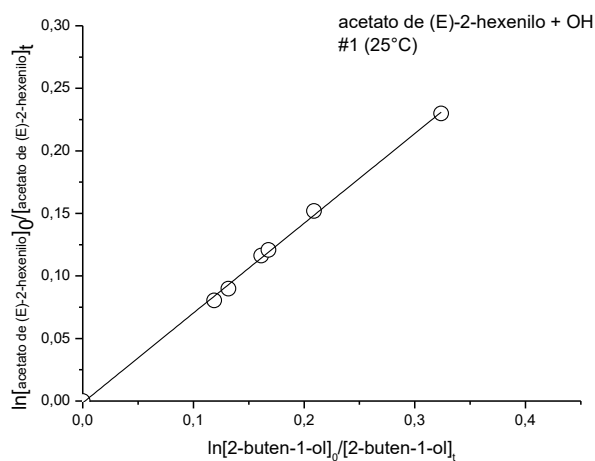
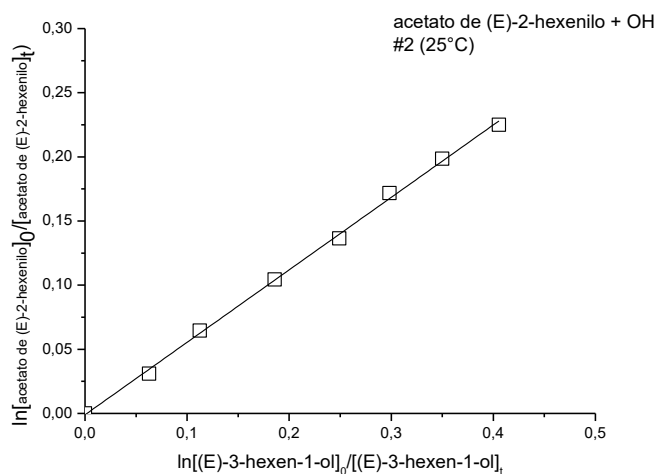
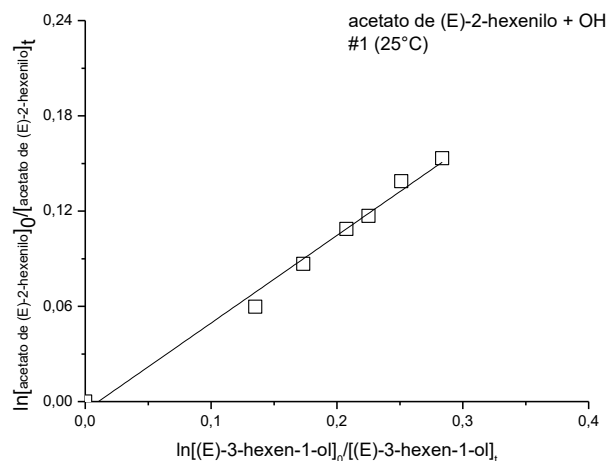
A9.1. Gráficos cinéticos para la reacción de moléculas de O<sub>3</sub> con (*E*)-2-nonenal 298 K medidos relativos a eteno y 1,3-butadieno (en los gráficos, los números de experimentos para cada temperatura están indicados como #1, #2 y #3, respectivamente)



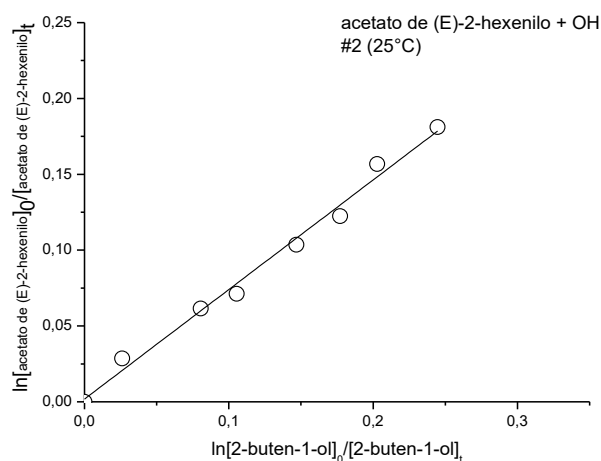


## A10. Reacción acetato de (*E*)-2-hexenilo + OH

**A10.1** Gráficos cinéticos para la reacción de radicales de OH con acetato de (*E*)-2-hexenilo a 298 K medidos relativos a (*E*)-3-hexen-1-ol y 2-buten-1-ol (en los gráficos, los números de experimentos para cada temperatura están indicados como #1 y #2, respectivamente)

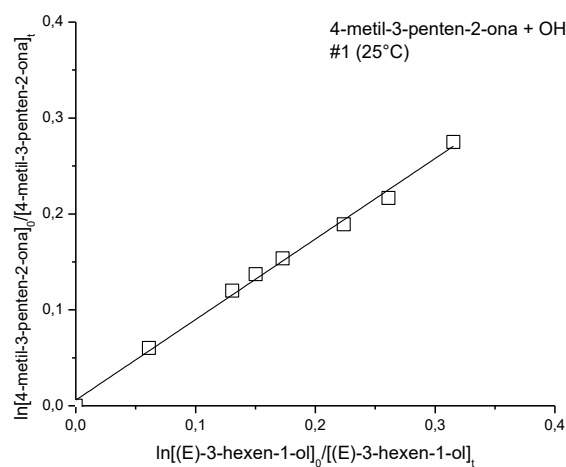


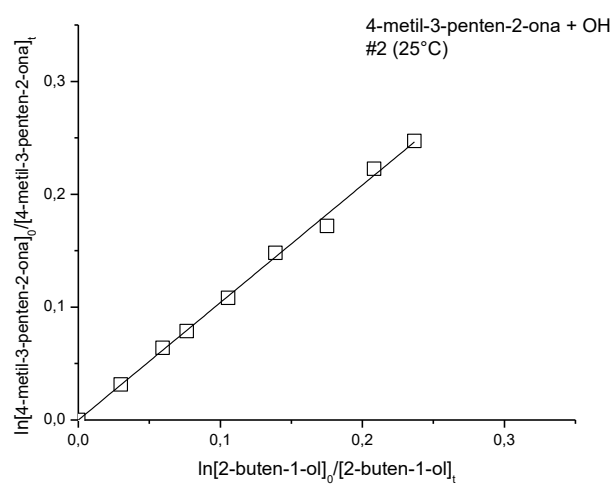
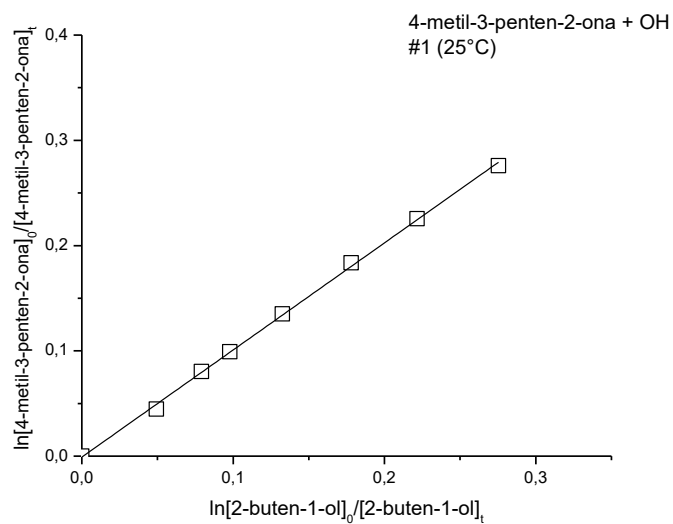
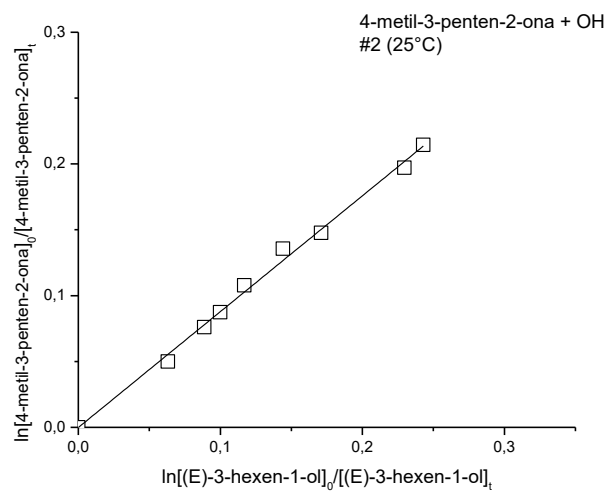




## A11. Reacción 4-metil-3-penten-2-ona + OH

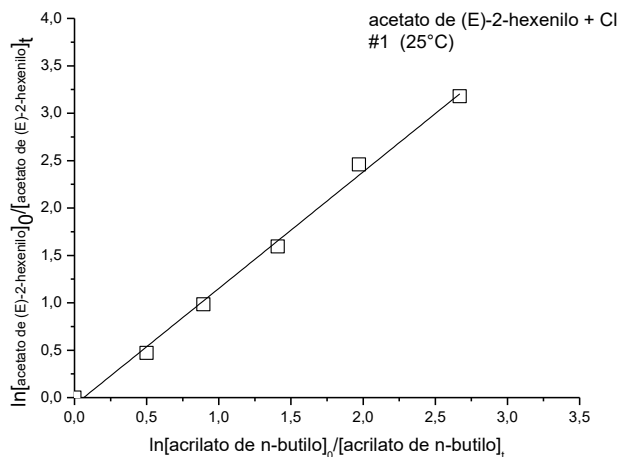
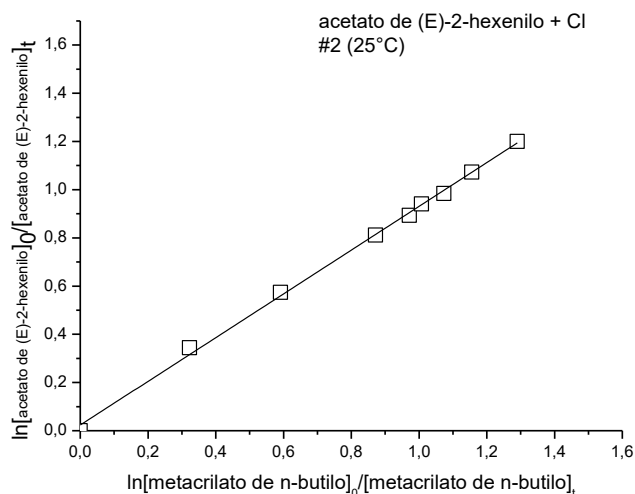
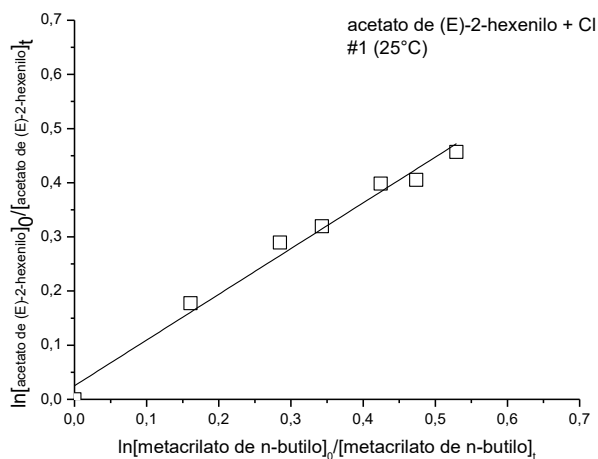
**A11.1** Gráficos cinéticos para la reacción de radicales de OH con 4-metil-3-penten-2-ona a 298 K medidos relativos a (E)-3-hexen-1-ol y 2-buten-1-ol (en los gráficos, los números de experimentos para cada temperatura están indicados como #1 y #2, respectivamente)

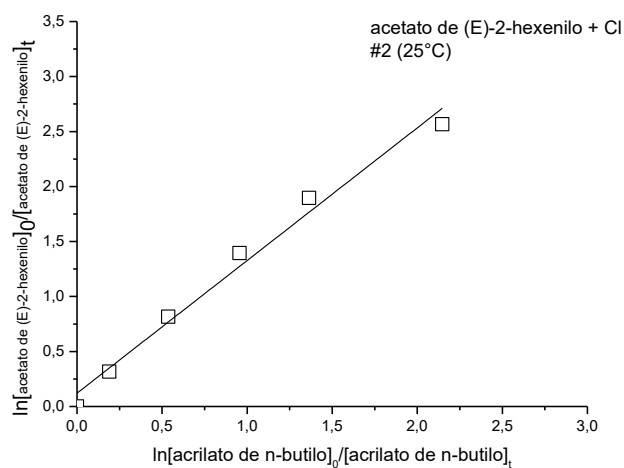




## A12. Reacción acetato de (*E*)-2-hexenilo + Cl

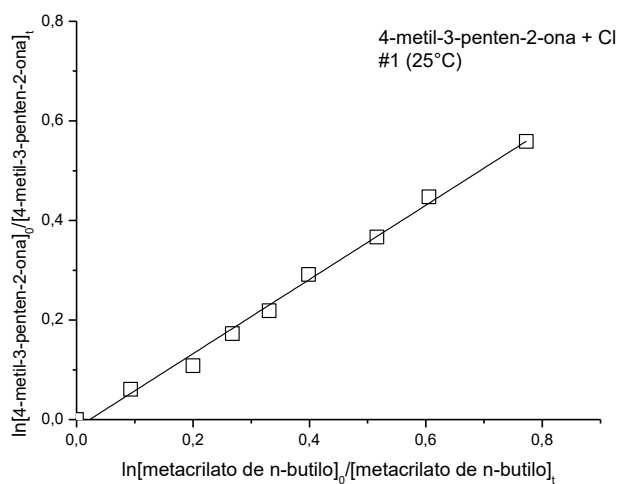
**A12.1** Gráficos cinéticos para la reacción de átomos de Cl con acetato de (*E*)-2-hexenilo a 298 K medidos relativos a metacrilato de *n*-butilo y acrilato de *n*-butilo (en los gráficos, los números de experimentos para cada temperatura están indicados como #1 y #2, respectivamente)

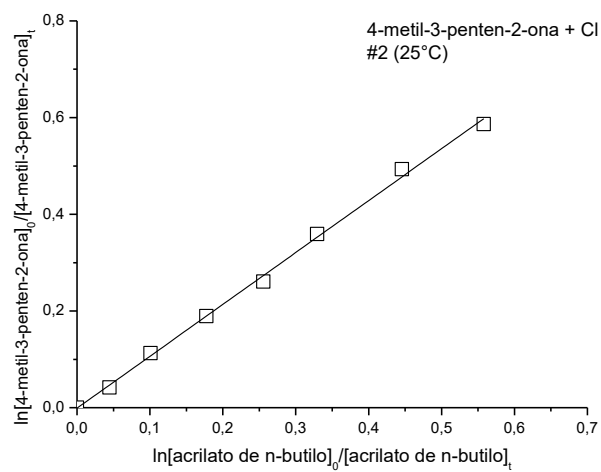
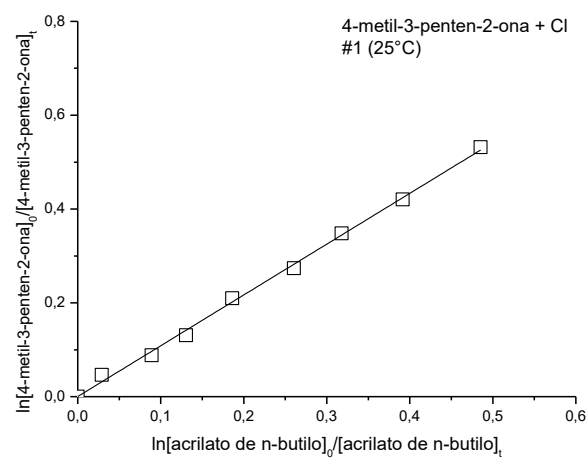
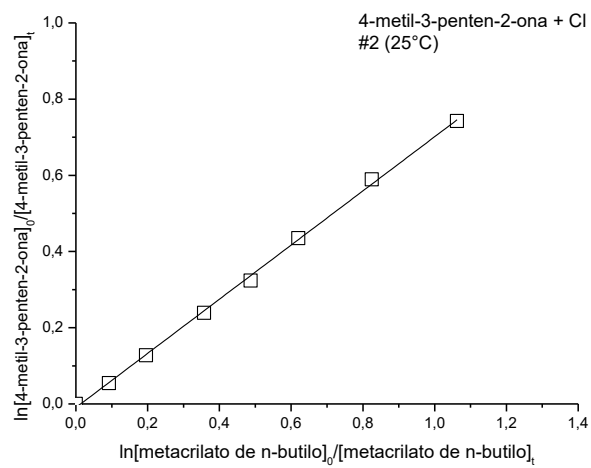




### A13. Reacción 4-metil-3-penten-2-ona + Cl

**A13.1** Gráficos cinéticos para la reacción de átomos de Cl con 4-metil-3-penten-2-ona a 298 K medidos relativos a metacrilato de *n*-butilo y acrilato de *n*-butilo (en los gráficos, los números de experimentos para cada temperatura están indicados como #1 y #2, respectivamente)





## Artículos científicos publicados a partir de los resultados de esta tesis

- E. Gaona-Colmán, M.B. Blanco, I. Barnes, P. Wiesen and M. A. Teruel. **(2017)**. Mechanism and product distribution of the O<sub>3</sub>-initiated degradation of (*E*)-2-heptenal, (*E*)-2-octenal and (*E*)-2-nonenal. *Journal of Physical Chemistry A*, 121, 27, 5147-5155
- E. Gaona-Colmán, M.B. Blanco and M. A. Teruel. **(2017)**. Kinetics of (*E*)-2-hexenyl acetate and 4-methyl-3-penten-2-one with OH and Cl radicals at 298 K and atmospheric pressure. *Atmospheric Environment*, 161, 155-166
- E. Gaona-Colmán, M.B. Blanco, I. Barnes, P. Wiesen and M. A. Teruel. **(2017)**. OH- and O<sub>3</sub>-initiated atmospheric degradation of camphene: Temperature dependent rate coefficients, product yields and mechanisms. *Royal Society of Chemistry Advances*, 7, 2733-2744
- E. Gaona-Colmán, M.B. Blanco, I. Barnes and M. A. Teruel. **(2016)**. Effect of NO<sub>x</sub> on product yields and Arrhenius parameters of gas-phase oxidation of β-ocimene initiated by OH radicals. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6, 92795-92803
- E. Gaona-Colmán, M.B. Blanco, I. Barnes and M. A. Teruel. **(2016)**. Gas-phase ozonolysis of β-ocimene: Temperature dependent rate coefficients and product distribution. *Atmospheric environment*, 147, 46–54
- E. Gaona Colmán, M.B. Blanco, I. Barnes and M. A. Teruel. **(2015)**. Ozonolysis of a series of C7–C9 unsaturated biogenic aldehydes: reactivity study at atmospheric pressure. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 30500-30506